

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-045988
(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.Cl.

G02B 1/10
B05D 5/06
B32B 7/02
G02B 1/11

(21)Application number : 2002-205970

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.2002

(72)Inventor : HATAYAMA KENICHIRO
MATSUFUJI AKIHIRO
FUKUDA KENICHI

(54) INTERFERENCE-FRINGE PREVENTIVE HARD COAT PROCESSED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an interference-fringe preventive hard coat processed article which is free of haze and deterioration in brittleness, enables a raw material of a hard coat layer to be selected irrelevantly to the kind of a base material, eliminates interference fringes formed before owing to the refractive index difference of the hard coat layer which applied to an image display device to improve visibility, and is used to prevent glass from being scattered in the case of breakage.

SOLUTION: The article has the hard coat layer on the base material and is characterized in that intervals of peaks or bottoms of a reflection spectrum of the hard coat layer are ≤ 10 mm and difference in reflectivity between a peak and a bottom which are adjacent is ≤ 0.2 %.

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材上にハードコート層を有し、かつ波長730 nm～780 nm領域における該ハードコート層の反射スペクトルの山と山あるいは谷と谷の間隔が10 nm以下であり、かつ隣りあった山と谷とで反射率の差が0.2%以下であることを特徴とする干渉縞防止ハードコート処理物品。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、画像表示装置やプラスチックの保護、ガラスの飛散防止等に用いられ、しかも10画像表示装置に用いた際も画像の視認性が良好な干渉縞防止ハードコート処理物品に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、プラスチック製品が、加工性、軽量化の観点でガラス製品と置き換わりつつあるが、これらプラスチック製品の表面は傷つきやすいため、耐擦傷性を付与する目的で硬化樹脂層からなるハードコート層を直接塗設したり、ハードコート処理物品を貼り合わせて用いる場合が多い。また、従来のガラス製品についても、飛散防止のためにプラスチックフィルムを貼り合せる場合が増えており、これらのフィルム表面硬度強化のために、プラスチックフィルム表面にハードコート層を形成することは有用であり、広く行われている。20

【0003】

ところが、プラスチックフィルム表面にハードコート層を形成したハードコートフィルムの場合、プラスチックフィルムとハードコート層の屈折率差で干渉縞が発生し視認性を悪化させていた。視認性改善の目的で、特開平7-151902号公報や特開平2000-162403号公報ではプラスチックフィルムとハードコート層の屈折率を合わせるべく、ハードコート層内に金属酸化物微粒子を添加したり、ハードコート層で使用する素材を選びプラスチックフィルムの屈折率に一致するようにし、干渉縞の発生を抑えていた。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の高屈折率プラスチックフィルムの場合は、ハードコート層にチタン等の高屈折率金属酸化物微粒子を大量に添加するため、ヘイズや脆性が悪化する問題があった。また、ハードコート層の素材として基材のプラスチックフィルムの屈折率に合うような素材を使用する場合は、素材を選択する範囲が狭くなる問題があった。30

【0005】

本発明の目的は、基材とハードコート層の屈折率差により従来発生していた干渉縞を解消し視認性を良化できる干渉縞防止ハードコート処理物品を提供することにある。40
本発明の他の目的は、ヘイズや脆性の悪化が無く、基材の種類とは無関係にハードコート層の素材を選択でき、ガラス破損時のガラスの飛散防止やプラスチックの保護に用いられる干渉縞防止ハードコート処理物品を提供することにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、下記構成の干渉縞防止ハードコート処理物品によって達成される。

1. 基材上にハードコート層を有し、山と山あるいは谷と谷の間隔が10 nm以下であり、かつ隣りあった山と谷とで反射率の差(以下、「干渉縞差」とも称する)が0.2%以下であることを特徴とする干渉縞防止ハードコート処理物品。
2. 基材上に1層以上のハードコート層を有し、ハードコート層の合計の厚みが20 μm以上であることを特徴とする上記1に記載の干渉縞防止ハードコート処理物品。
3. ハードコート層が、重合性不飽和基及び開環重合性基のいずれかを含む化合物を少なくとも1種用いて形成されたことを特徴とする上記1または2に記載の干渉縞防止ハード

コート処理物品。

4. ハードコート層が、有機及び無機の架橋微粒子から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の干渉縞防止ハードコート処理物品。

5. ハードコート層上に1層以上の反射防止層を有し、波長450nm～650nm領域の平均反射率が2%以下であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の干渉縞防止ハードコート処理物品。

6. 上記1～5のいずれかに記載の干渉縞防止ハードコート処理物品を画像表示装置上に形成したことを特徴とする画像表示装置。

【0007】

【発明の実施形態】

以下、本発明の干渉縞防止ハードコート処理物品について、詳細に説明する。本発明の干渉縞防止ハードコート処理物品は、陰極線管表示装置(CRT)、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、フィールドエミッショニスプレイ(FED)、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ等のディスプレイ、家電製品等のタッチパネル、自動車や建築物の窓ガラス等の破壊時のガラスの飛散防止、視認性が必要とされるものに好適に利用される。

【0008】本発明の干渉縞防止ハードコート処理物品(以下、単に「ハードコート処理物品」とも称する)は、少なくとも基材と基材上のハードコート層から構成される。そして、波長730nm～780nmの可視光領域における該ハードコート層の反射スペクトルの山と山あるいは谷と谷の間隔が10nm以下であり、干渉縞差が0.2%以下、好ましくは0.15%以下である。

【0009】

ハードコート層の干渉縞差について、説明する。図1は、波長380nm～780nmの可視光領域におけるハードコート層の反射スペクトルの一例である。

図1に示すようにハードコート層の反射スペクトルは、山と谷を持つ波状の形状を有する。本発明で言う「干渉縞差」とは、この山と谷との反射率の差を言う。

この干渉縞差は、基材上にハードコート層を設けたハードコート処理物品からの反射光には、ハードコート層上面(視認側表面)で反射する光と、ハードコート層下面(基材との界面)で反射する光があり、両者の光が干渉することにより生じる。そして、この干渉縞差は、差が大きくなると、波長による反射光強度の差が大きく、表面が特定の色味を帯びたり、いわゆるコントラストの強い干渉縞を生じたりすることになるので、ハードコート処理物品の視認性を低下させる原因となる。

本発明では、ハードコート層の干渉縞差を0.2%以下と小さくすることにより、色味や干渉縞が生じるのを防ぎ、視認性を向上させることができる。

このハードコート層の干渉縞差は、一般には、基材とハードコート層との屈折率差を小さくすることで防ぐことが可能であるが、本発明では、ハードコート層の層厚を変えることにより制御することを見出し、この層厚を変える方法により制御するのが好ましい。即ち、ハードコート層の干渉縞差を0.2%以下とするためにハードコート層の層厚は、好ましくは2.0μm以上、より好ましくは2.5μm以上であり、脆性やカールを良化させる観点から上限は6.0μmである。

なお、基材上のハードコート層は2層以上存在していてもよく、この場合、ハードコート層合計の層厚が上記条件を満たすことが好ましい。

塗布によってこれらのハードコート層を設ける場合、その膜厚は塗布や乾燥の条件によって変動し、部分的に膜厚が変化する場合がある。この膜厚の変動による光学膜厚の変動によっても干渉縞が発生してしまうことがある。このため、ハードコート層の塗りムラについては、表面平均粗さ(Ra)に換算して好ましくは0.5μm以下、より好ましくは0.2μm以下、特に好ましくは0.1μm以下に抑える。

【0010】

ハードコート層が設けられる基材としては、例えば透明なフィルムやシート状、板状のプラスチックなどが挙げられる。

上記プラスチックとしては、具体的に、セルロースエステル系（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル系（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエターン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン系（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン系（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルベンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート及びポリエーテルケトンが含まれる。なかでも、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートを使用することが特に好ましい。これらのプラスチックは、必要に応じて、延伸して用いることが好ましい。

【0011】

上記の「透明なフィルムやシート状、あるいは板状のプラスチック」の「透明」とは、波長370 nm～780 nmの可視光領域の平均透過率で示して、その値が80%以上であることを指し、好ましく85%以上である。

【0012】

ハードコート処理物品を構成するハードコート層を形成するための材料は、重合性不飽和基を含む化合物、開環重合性基を含む化合物を用いることができ、これらの化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0013】

上記重合性不飽和基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、及びビニル基が好ましく、メタクリロイル基及びアクリロイル基がより好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。重合性不飽和基を含む化合物は重合性不飽和基を分子内に2個以上有していることが好ましく、3個以上有していることがより好ましい。

重合性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物のなかでも、アクリロイル基を分子内に2個以上有する化合物が好ましく、分子内に2ないし6個のアクリロイル基を有する多官能アクリレートモノマーと称される化合物やウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートと称される分子内に数個のアクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0014】

分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する化合物の好ましい具体例としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールのポリアクリレート類；ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレート、ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート等のエポキシアクリレート類；ポリイソシナネートヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を挙げることができる。

また、このような化合物は市販もされていて、EB-600、EB-40、EB-140、EB-1150、EB-1290K、IRR214、EB-2220、TMPTA、TMPTMA（以上、ダイセル・ユーシービー（株）製）、UV-6300、UV-1700B（以上、日本合成化学工業（株）製）などが、挙げられる。

【0015】

上記で挙げた分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する化合物のなかでも特に好ましい化合物として、分子内に3個以上のアクリロイル基を有し、かつアクリロイル当量が200以下が好ましく、より好ましくは120以下の化合物が挙げられ、具体例としては、ト

リメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。

ここで、アクリロイル当量は、分子量をアクリロイル基の個数で除した値、即ち、アクリロイル当量 = M/N (M : 分子量、 N : アクリロイル基の個数) で算出される値である。

【0016】
ハードコート層に用いられる開環重合性基を含む化合物は、カチオン、アニオン、ラジカルなどの作用により開環重合が進行する環構造を有する化合物であり、なかでもカチオン開環重合性のヘテロ環状化合物が好ましい。

カチオン開環重合性のヘテロ環状化合物としては、エポキシ誘導体、オキセタン誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、環状ラクトン誘導体、環状カーボネート誘導体、オキサゾリン誘導体などの環状イミノエーテル類などが挙げられ、特にエポキシ誘導体、オキセタン誘導体、オキサゾリン誘導体が好ましい。同一分子内に有する開環重合性基の数は特に制限はなく、1個以上有していればよいが、2個以上の開環重合性基を有する化合物がより好ましい。

同一分子内に2個以上の開環重合性基を有する化合物の具体例としては、例えばグリシジルエーテル類としてエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルなど、脂環式エポキシ類としてセロキサイド2021P、セロキサイド2081、エポリードGT-301、エポリードGT-401、EHP-E3150CE (以上、ダイセル化学工業(株) 製)、フェノールノボラック樹脂のポリシクロヘキシルエポキシメチルエーテルなど、オキセタン類としてOX-T-121、OX-T-221、OX-SQ、PNOX-1009 (以上、東亜合成(株) 製) などが挙げられる。その他にグリシジル(メタ)アクリレートの重合体、或いはグリシジル(メタ)アクリレートと共に重合できるモノマーとの共重合体が挙げられる。

【0017】
ハードコート層内に架橋微粒子を添加することにより、ハードコート層の硬化収縮の低減、基材との密着性の向上、本発明のハードコート処理物品のカールの低減などが可能となる。

上記架橋微粒子としては、金属(ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等)の酸化物微粒子等の無機微粒子；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類およびアミド類、ポリ塩化ビニル、アセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリジメチルシロキサン等の汎用樹脂を架橋させたもの、SBR、NBRなどの架橋ゴム微粒子等の有機微粒子が挙げられる。これらの架橋微粒子の平均粒径は、1 nmないし20000 nmであり、2 nmないし1000 nmであることがより好ましく、5 nmないし500 nmであることがさらに好ましく、10 nmないし200 nmであることが最も好ましい。また、架橋微粒子の形状は、球状、棒状、針状、板状など特に制限無く使用できる。微粒子の添加量は硬化後のハードコート層の60体積%以下であることが好ましく、40体積%以下がより好ましい。

【0018】
上記で記載した無機微粒子は、一般にバインダーポリマーとの親和性が悪いため、ケイ素、アルミニウム、チタニウム等の金属を含有し、かつアルコキシド基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の官能基を有する表面処理剤を用いて表面処理を行うことが好ましい。

【0019】

ハードコート層は、熱または活性エネルギー線を用いて硬化することが好ましく、その中でも放射線、ガンマー線、アルファー線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を用いることがより好ましく、安全性、生産性を考えると電子線、紫外線を用いることが特に好ましい。熱で硬化させる場合は、プラスチック自身の耐熱性を考えて、加熱温度は140℃以下が好ましく、より好ましくは120℃以下である。また、いずれの方法を採用するにせよ、硬化した後、後加熱することによりさらに硬化を進行させることができる場合があり、このような場合は後加熱する方法を好ましく用いることができる。

【0020】

ハードコート層に用いる重合性不飽和基はラジカル重合反応で、開環重合基はカチオン開環重合反応で、各々重合、硬化する。いずれも、熱または活性エネルギー線により、各々ラジカルまたはカチオン（もしくは酸）を発生させる重合開始剤を添加することが好ましい。

【0021】

紫外線によりラジカルを発生させるラジカル発生剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのケトン、ベンゾイルベンゾエート、ベンゾイン類、 α -アシロキシムエステル、テトラメチルチラムモノサルファイド、及びチオキサントン等の公知のラジカル発生剤が好ましく挙げられる。

さらに、ラジカルの発生を高める目的で上記重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤の例としては、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフリン、およびチオキサントン誘導体等が含まれる。ただし増感剤は波長380nmに吸収を持つことが多く、使用量は限定される。

【0022】

紫外線によりカチオンを発生させるカチオン発生剤としては、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩などのイオン性の化合物やスルホン酸のニトロベンジルエステルなどの非イオン性の化合物が挙げられ、さらに有機エレクトロニクス材料研究会編、“イメージング用有機材料”ぶんしん出版社刊（1997）などに記載されている化合物等の公知の光酸発生剤が使用できる。この中でも特に好ましくはジアリールヨードニウム塩であり、対イオンとしては PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などが好ましい。

【0023】

上記各種重合開始剤の添加量は、重合性不飽和基を含む化合物あるいは開環重合基含有化合物の各々の総質量に対し、好ましくは0.1乃至1.5質量%の範囲であり、さらに好ましくは1乃至10質量%の範囲である。

増感剤は、重合開始剤の総重量に対し、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

【0024】

ハードコート層を紫外線などで硬化させる際に、酸素によるラジカル重合の阻害を防ぐために、窒素置換を行うことが好ましい。紫外線硬化時の残留酸素濃度は5体積%以下が好ましく、1体積%以下がより好ましい。

【0025】

ハードコート層は、その塗布液にさらに着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、帯電防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤や改質用樹脂など、従来公知の添加剤を添加してもよい。

【0026】

ハードコート層の塗布液は、有機溶媒を媒体として用いて調製することが好ましい。有機溶媒の例にはアルコール類（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン類（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン）、エステル類（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブ

ロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル)、脂肪族炭化水素類(例、ヘキサン、シクロヘキサン)、ハロゲン化炭化水素類(例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素)、芳香族炭化水素類(例、ベンゼン、トルエン、キシレン)、アミド類(例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン)、エーテル類(例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラハイドロフラン)、エーテルアルコール類(例、1-メトキシ-2-プロパノール)が含まれる。これらの溶媒は2種以上併用して用いることが好ましく、3種以上併用して用いることがより好ましい。

【0027】 ハードコート層塗布液の塗布方式としては、カーテンコーティング法、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、印刷コーティング法、ロールコーティング法、グラビア法、ワイヤーバー法、単層または重層スロットエクストルージョンコーティング、スライドコーティング等の公知の塗布方式が挙げられる。

【0028】 ハードコート層と基材の接着性(密着性)を向上させる目的で、所望により1層以上の下塗り層を設けることができる。下塗り層の素材としては、基材及びハードコート層の素材の種類に依存するが、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、(メタ)アクリル酸エステル、ステレン、ビニルエステル等の共重合体またはこれらのテックス、ポリエステル、ポリウレタン、およびゼラチン等の水溶性ポリマー等が挙げられる。さらに下塗り層に、酸化錫、酸化錫・酸化アンチモン複合酸化物、酸化錫・酸化インジウム複合酸化物等の金属酸化物や四級アンモニウム塩等の帯電防止剤を含有させることもできる。表面処理方法は他に酸化法や凹凸化法も用いることで密着性を向上させることができる。上記表面処理法としては公知の薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、グロー放電処理、クロム酸処理(湿式)、火焰処理、高周波処理、熱風処理、オゾン処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、活性プラズマ処理、昆酸処理等が挙げられ、それぞれの処理条件は基材の耐熱性、耐薬品性に応じて処理を行うことが好ましい。

【0029】 本発明の反射防止層は、基材側から(反射防止層)／(高屈折率層)／(低屈折率層)／(反射防止層)の順から構成される。本発明のフィルムには、反射防止層を設けることもできる。本発明では、視認性をさらに向上させる上で、ハードコート層上に1層以上の反射防止層を設けることが好ましく、波長450～650 nmでの平均反射率が好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下とすることが望ましい。反射防止層の構成としては、単層、多層等各種知られているが、多層のものとしては高屈折率層、低屈折率層を交互に積層した構造のものが一般的である。

【0030】 構成の例としては、透明基材側から高屈折率層／低屈折率層の2層の順から構成されたものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層(透明基材或いはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層)／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中でも、耐久性、光学特性、コストや生産性などから、ハードコート層を有する基材上に、高屈折率層／中屈折率層／低屈折率層の順に塗布することが好ましい構成である。

【0031】 基材面に(中屈折率層を設ける場合もある)高屈折率層、空気に向かって低屈折率層を順に積層し、高屈折率層及び低屈折率層の光学膜厚光の波長に対しある値に設定することにより光学干渉層を作り、反射防止積層体としたものが反射防止層としては特に好ましく、屈折率と膜厚は分光反射率の測定より計算して算出しえる。屈折率の高低はそこに含まれる金属或いは化合物によってほぼ決まり、例えばTiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率が設定される。

【0032】 ハードコート層の構成は、(高屈折率層)／(低屈折率層)／(反射防止層)／(高屈折率層)の順から構成される。

透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止層を作製するには、反射防止層のうち少なくとも1層を、高屈折率層としてはチタン、ジルコニウム等の金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる化合物、活性エネルギー線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射して形成された高屈折率層と、この上に（中屈折層を設ける場合もある）、低屈折物質及び有機溶媒を含有する低屈折率層組成物を塗布し低屈折率塗膜とした後に、活性エネルギーを付与して低屈折率層を形成し反射防止層を形成する。

【0033】

本発明における好ましい高屈折率層は、透明基材上の多層ある反射防止層のうち少なくとも1層を、活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる少なくとも一つ、活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物、又、好ましくは活性エネルギー線反応性化合物を含有しており、高屈折率組成物を該透明基材上に塗設後、塗膜に活性エネルギー線を照射して任意の屈折率の高屈折率層を形成するものである。
10

【0034】

高屈折率層に使用される金属アルコキシド及びその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一つの化合物、及び後述する一般式（II）の活性エネルギー線反応性金属アルコキシド化合物の何れの金属は同様なものであり、金属としてはAl、Si、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Y、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Sb、Sr、La、Ta、Tl、W、Ce及びNdを挙げることが出来る。活性エネルギー線反応性金属アルコキシド化合物の何れの金属化合物は、特に紫外線照射により、これらを含有する層の屈折率を変化させるのに役立つ。好ましい金属としては、Al、Si、Ti、V、Zn、Y、Zr、In、Sn、Sr、Ta、Tl、W及びCeであり、特に屈折率を変化させ易い好ましい金属としてはTi、Zr、Tl、In（In-Sn錯体として）、Sr（Sr-TiO₂錯体として）である。Tiの場合、光に反応することは知られているが、Ti化合物を含む層の屈折率を光により変化させることについては知られていない。
20

【0035】

活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドとしては、炭素原子数1～10のものがよいが、好ましくは炭素原子数1～4である。又金属アルコキシドの加水分解物はアルコキシド基が加水分解を受けて一金属原子-酸素原子-金属原子-のように反応し、架橋構造を作り、硬化した層を形成する。
30

【0036】

活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドの例として；Alのアルコキシドとしては、Al(O-CH₃)₃、Al(OC₂H₅)₃、Al(O-i-C₃H₇)₃、Al(O-n-C₄H₉)₃；Siの例としては、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(O-i-C₃H₇)₄、Si(O-t-C₄H₉)₄；Tiの例としては、Ti(OCH₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(O-n-C₃H₇)₄、Ti(O-i-C₃H₇)₄、Ti(O-n-C₄H₉)₄の2～10量体、Ti(O-i-C₃H₇)₄の2～10量体、Ti(O-n-C₄H₉)₄の2～10量体、Vの例としては、VO(OC₂H₅)₃；Znの例としては、Zn(OC₂H₅)₂；Yの例としてはY(OC₄H₉)₃；Zrの例としては、Zr(OC₂H₅)₄、Zr(OC₂H₅)₄、Zr(O-n-C₃H₇)₄、Zr(O-i-C₃H₇)₄、Zr(O-i-C₄H₉)₄、Zr(O-n-C₄H₉)₄の2～10量体；Inの例としては、In(O-n-C₄H₉)₃；Snの例としては、Sn(O-n-C₄H₉)₄、Taの例としてはTa(OCH₃)₅、Ta(O-n-C₃H₇)₅、Ta(O-i-C₃H₇)₅、Ta(O-n-C₄H₉)₅；Wの例としては、W(OC₂H₅)₆；Ceの例としては、Ce(OC₃H₇)₃等が挙げられる。これらを単独で又は2種以上組み合わせて用いることが出来る。中でも、Ti(O-n-C₃H₇)₄、Ti(O-i-C₃H₇)₄、Ti(O-n-C₄H₉)₄、Ti(O-n-C₃H₇)₄の2～10量体、Ti(O-n-C₄H₉)₄の2～10量体；Zr(O-i-C₃H₇)₄、
50

$Zr(O-n-C_4H_9)_4$; $Si(O-C_2H_5)_4$; $Si(O-i-C_3H_7)_4$ が特に好ましい。

【0037】

上記金属アルコキシドを加水分解(部分又は完全加水分解)させて使用してもよく、酸性触媒又は塩基性触媒の存在下に例えば上記の金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解することによって得られる。この酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシユウ酸、酢酸等の有機酸がよく、又塩基性触媒としては、例えばアンモニア等が挙げられる。

【0038】

上記金属アルコキシド化合物を含む層は、金属アルコキシド自身が自己縮合して架橋し網状結合するものである。その反応を促進するために触媒や硬化剤を使用することが出来、それらには金属キレート化合物、有機カルボン酸塩等の有機金属化合物や、アミノ基を有する有機ケイ素化合物、光酸発生剤等がある。これらの触媒又は硬化剤の中で特に好ましいのは、アルミキレート化合物と光による酸発生剤(光酸発生剤)であり、アルミキレート化合物の例としてはエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等であり、他の光酸発生剤の例としてはベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートやその他のホスホニウム塩やトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートの塩等を挙げることが出来る。

【0039】

使用する活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及び/又はその加水分解物を含む塗布組成物には、塗布液の保存安定化のために β -ジケトンと反応させてキレート化合物を添加することにより安定な塗布組成物とすることが出来る。

【0040】高屈折率層に好ましく使用される活性エネルギー線反応性化合物は、重合可能なビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基、エポキシ基等の重合性基を二つ以上有するもので、活性エネルギー線照射により架橋構造又は網目構造を形成するものが好ましい。これらの活性基のうちアクリロイル基、メタクリロイル基又はエポキシ基が重合速度、反応性の点から好ましく、例えば、特開昭59-151110号、特開昭59-151112号の各公報などに記載されている。また、これら化合物は、多官能モノマー又はオリゴマーがより好ましい。

【0041】活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂も好ましく用いられる。活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ化合物(多価フェノールのポリグリシジルエーテル)が好ましい。活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に2つ以上有するもの以外に、モノエポキサイドも所望の性能に応じて配合して使用することが出来る。活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂はラジカル重合によるのではなく、カチオン重合により重合、架橋構造又は網目構造を形成する。ラジカル重合と異なり反応系中の酸素に影響を受けないため好ましい活性エネルギー線反応性樹脂である。

【0042】

特開昭50-151996号、特開昭50-158680号の各公報等に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号、特開昭52-30899号、特開昭59-55420号、特開昭55-125105号の各公報等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、特開昭56-149402号、特開昭57-192429号の各公報等に記載のオキソスルホニウム塩、特公昭49-17040号公報等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4139655号等に記載のチオピリリウム塩等が好ましい。又、アルミニウム錯体や光分解性ケイ素化合物系重合開始剤等を挙げることが出来る。上記カチオン重合開始剤と、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントンなどの光増感剤を併用することが出来る。

【0043】

10

20

30

40

50

活性エネルギー線反応性の金属アルコキシドの具体的例として、ビニルトリメトキシチタン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）チタン、ジビニロキジメトキシチタン、グリシジルオキシエチルトリエトキシチタン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリ- n -プロピルチタン、 γ -メタクリロイルオキシ- n -プロピルトリ- n -プロピルチタン、ジ（ γ -アクリロイルオキシ- n -プロピル）ジ- n -プロピルチタン、アクリロイルオキシジメトキシエチルチタン、ビニルトリメトキシジルコン、ジビニロキジメトキシジルコン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシジルコン、 γ -アクリロイルオキシ- n -プロピルトリ- n -プロピルジルコン、 γ -メタクリロイルオキシ- n -プロピルトリ- n -プロピルジルコン、ジ（ γ -アクリロイルオキシ- n -プロピル）ジ- n -プロピルジルコン、アクリロイルオキシジメトキシエチルジルコン、ビニルジメトキシタリウム、ビニルジ（ β -メトキシエトキシ）タリウム、ジビニロキシメトキシタリウム、アクリロイルオキシエチルジエトキシタリウム、 γ -アクリロイルオキシ- n -プロピルジ- n -プロピルタリウム、 γ -メタクリロイルオキシ- n -プロピルジ- n -プロピルタリウム、ジ（ γ -アクリロイルオキシ- n -プロピル）- n -プロピルタリウム、アクリロイルオキシメトキシエチルタリウム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン、ジビニロキジメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシ- n -プロピルトリ- n -プロピルシラン、 γ -メタクリロイルオキシ- n -プロピルトリ- n -プロピルシラン、ジ（ γ -アクリロイルオキシ- n -プロピル）ジ- n -プロピルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げることが出来る。
10 20 30

【0044】

高屈折率層に使用する活性エネルギー線反応性基と、好ましく使用される活性エネルギー線反応性化合物の反応基に対する活性エネルギー線による光重合の挙動はほとんど変わりなく、前述の活性エネルギー線化合物の光増感剤や光開始剤などは同様なものが用いられる。

【0045】

活性エネルギー線は、紫外線、電子線、 γ 線等で、化合物を活性させるエネルギー源であれば制限なく使用出来るが、紫外線、電子線が好ましく、特に取り扱いが簡便で高エネルギーが容易に得られるという点で紫外線が好ましい。紫外線反応性化合物を光重合させる紫外線の光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。又、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、エキシマランプ又はシンクロトロン放射光等も用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は50mJ/m²以上、好ましくは100mJ/cm²以上、更に400mJ/cm²以上が好ましい。紫外線は多層の反射防止層を1層ずつ照射してもよいし、積層後照射してもよい。生産性の点から、多層を積層後、紫外線を照射することが好ましい。又この際には酸素濃度が0.5%以下の条件で行うのが効率的であり、硬化速度の点で好ましい。
30 40

【0046】

又、電子線も同様に使用出来る。電子線としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000keV、好ましくは100~300keVのエネルギーを有する電子線を挙げることが出来る。

【0047】

最表層としての低屈折率層には該層の屈折率を低下させる為に下記のフッ素原子或いはケイ素原子を含有する低屈折率物質が含有されている。低屈折率物質としては、フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及びSiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物が挙げられ、特に特開平7-126552号、特開平7-188582号、特開平8-48935号、特開平50

8-100136号、特開平9-220791号、特開平9-272169号の各公報等に記載されている化合物が好ましく用いられる。

【0048】

本発明に好ましく使用し得るフッ素含有樹脂としては、フッ素含有不飽和エチレン性単量体成分を主として含有する重合物及びフッ素含有エポキシ化合物を挙げることが出来る。フッ素含有不飽和エチレン性単量体としては、含フッ素アルケン、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、含フッ素ビニルエステル、含フッ素ビニルエーテル等を挙げることが出来る。例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ヘプタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキセン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクテン、4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、テトラフルオロ-3-(ペンタフルオロエトキシ)プロピルアクリレート、テトラフルオロ-3-トリフルオロメトキシプロピルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ノナフルオロベンチルアクリレート、オクタフルオロベンチルアクリレート、ペンタフルオロビロピルアクリレート、2-ヘプタフルオロブトキシエチルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、2-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エチルアクリレート、トリフルオロイソプロピルメタクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル)エチルメタクリレート、3-トリフルオロメチル-4, 4-トリフルオロブチルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、ペンタフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、ノナフルオロベンチルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、トリデカフルオロヘプチルアクリレート、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、トリデカフルオロオクチルアクリレート、ノナデカフルオロデシルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、ヘキサフルオロブチルアクリレート(以上のアクリレートはメタクリレート或いは α -フルオロアクリレートであってもよい)、ビニルトリフルオロアセテート、ビニル-2, 2, 2-トリフルオロプロピオネート、ビニル-3, 3, 3, 2, 2-ヘプタブチレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、1-(トリフルオロメチル)エテニルアセテート、アリルトリフルオロアセテート、アリル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、アリル-1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテル、エチル-4, 4-トリフルオロクロトネート、イソプロピル-2, 2, 2-トリフルオロエチルフマレート、イソプロピル-ペンタフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ノナフルオロプロピルベンチルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルフマレート、イソプロピル-トリデカフルオロヘプチルフマレート、イソプロピル-ペンタデカフルオロオクチルフマレート、イソプロピル-トリデカフルオロオクチルフマレート、イソプロピル-ノナデカフルオロデシルフマレート、イソプロピル-ヘプタデカフルオロデシルフマレート、イソプロピル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-3-トリフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-4-トリフルオロブチルフマレート、イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-1-メチル-ヘプタフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-ペンチルフルオロプロピルフマレート、tert-ブチル-ヘプタフルオロブチルフマレートなどの含フッ素不飽和エチレン性単量体を

挙げることが出来るが、これらに限定されない。又、共重合相手の単量体はフッ素を含有しても、含有していないとも何れでもよい。

【0049】

上記フッ素含有単量体と共重合し得る単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、酢酸ビニル、ビニルエチルエーテル、ビニルエチルケトン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチル- α -フルオロアクリレート、エチル- α -フルオロアクリレート、プロピル- α -フルオロアクリレート、ブチル- α -フルオロアクリレート、シクロヘキシル- α -フルオロアクリレート、ヘキシル- α -フルオロアクリレート、ベンジル- α -フルオロアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、 α -フルオロアクリル酸、ステレン、ステレンスルホン酸等を共重合させてもよいが、これらに限定されない。

【0050】

上記フッ素含有エチレン性不飽和単量体の単独の樹脂の屈折率は、ほぼ1.33～1.42の範囲にあり、又共重合し得るフッ素を含有しない単量体の単独樹脂リマーの屈折率は、1.44以上で、これらを任意の割合で共重合して目的の屈折率のフッ素含有樹脂として用いることが出来、又、本発明のフッ素含有樹脂とフッ素を含まない樹脂とを任意の割合で混合して目的の屈折率のものとして使用してもよいが、本発明の低屈折率物質のフッ素含有量は、50質量%以上であることが好ましく、ものによって異なるが、特に好ましくは60～90質量%である。フッ素含有重合体の場合は、フッ素含有率がこのような範囲にあると有機溶媒に対して良好な溶解性を有することで加工し易いばかりでなく、下の基体や層に対する接着性が優れ、高い透明性と低い屈折率の層を得ることが出来る。

【0051】

使用する含フッ素のアルケン、アクリレート、ビニルエステル或いはビニルエーテル等を重合させる重合開始剤は、通常のラジカル重合開始剤を用いることが出来る。重合開始剤の具体的な例として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスバレオニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤、過酸化ベンゾイル、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド等の有機過酸化物系ラジカル重合開始剤、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機系ラジカル重合開始剤、過酸化水素-硫酸第1鉄アンモニウム、過硫酸アンモニウム-メタ亜硫酸ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等の各種ラジカル重合開始剤等を挙げることが出来る。

【0052】

これらを用いて溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合又は放射線重合等の公知のラジカル重合をすることが出来る。この際、反応温度は10～100℃、反応時間は1～100時間であることが好ましい。このようにして得られるフッ素含有樹脂の数平均分子量は1000～300000であることが望ましい。フッ素含有樹脂としてのフッ素含有エポキシ樹脂は、例えば下記のようなエポキシ化合物を常法で反応させることによって得ることが出来る。

【0053】

フッ素含有エポキシ化合物としては、フッ素系アルコールのモノ、ジ、トリ更にはオリゴグリシジルエーテルが好ましい。中でも含フッ素アルカン末端ジオールグリシジルエーテルとしては例えば、2,2,3,3-テトラフルオロー-1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロー-1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。これらの他にフッ素を含有しないエポキシ化合物を屈折率があまり上がらない程度に少量使用してもよい。ここで使用するフッ素含有エポキシ化合物の構造には制限ないが、屈折率を高めるようなベンゼン核を有するエポキシ化合物や脂環式のエポキシ化合物の使用は少ない方がよい。

【0054】

20

30

40

50

別の好ましい低屈折率物質は、シリケートオリゴマーから形成される化合物である。シリケートオリゴマーから形成される化合物に使用するシリケートオリゴマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、テトラ-2,2,2-トリフルオロエトキシシラン、テトラ-2-フルオロエトキシシラン、テトラ-2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロピオキシシラン、テトラ-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロー-2-プロピオキシシラン、テトラ-2,2,3,3-ペンタフルオロー-1-プロピオキシシラン、テトラ-1,3-ジフルオロー-2-プロピオキシシラン、テトラ-2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロー-1-ブトキシシラン、テトラ-2,2,3,4,4-ヘキサフルオロー-1-ブトキシシラン、テトラシクロヘキシルオキシシラン又はテトラフェノキシシラン等を挙げることが出来、これらを加水分解することによりシリケートオリゴマーが得られる。
10

【0055】

上記の如くテトラアルコキシシランに触媒、水を添加して得られる加水分解物に溶媒を配合し、次いで硬化触媒と水を添加する等の方法により硬化した加水分解物が得られる。かかる溶媒としては、メタノール、エタノールを1種又は2種使用するのが安価であること、及び得られる皮膜の特性が優れ硬度が良好であることから好ましい。イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、オクタノール等も用いることが出来るが、得られた皮膜の硬度が低くなる傾向にある。溶媒量は部分加水分解物100質量部に対して50~400質量部、好ましくは100~250質量部である。硬化触媒としては、酸、アルカリ、有機金属、金属アルコキシド等を挙げることが出来るが、酸、特に酢酸、マレイン酸、シュウ酸、フマル酸等が好ましく用いられる。シリケートオリゴマー中のSiO₂含有量は1~100%、好ましくは10~99%であることが望まれる。このようなSiO₂含有量が1%未満では耐久性の向上が見られなくなり、本発明の効果を発揮しない。
20

【0056】

これらのシリケートオリゴマーからケイ素層を形成させる方法については特に制限されないが、例えばシリケートオリゴマーを光学フィルムの光学性能を阻害しない溶媒、例えばアルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルグリコールアセテート、メトキシブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチレンクロライド、トルエン、キシレン、ミネラムスピリット、クレゾール、キシレノール、フフラー等であり、これらでシリケートオリゴマーを希釈し、バーコーター、ロールコーティング、グラビアコーティング、リバースコーティング、リップコーティング等、公知の装置により基材に塗設、加熱処理すればよい。
30

【0057】

更に別の好ましい低屈折率物質は、SiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物であって、SiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物とを含むゾル液を用い、SiO₂ゲル膜として低屈折率層が形成されるものである。SiO₂ゾルは、ケイ素アルコキシドを塗布に適した有機溶媒に溶解し、一定量の水を添加して加水分解を行って調製される。SiO₂ゾルの形成に使用するケイ素アルコキシドの好ましく、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロピオキシシラン、テトラ-n-ブロピオキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタイソプロピオキシシラン、テトラペンタ-n-ブロピオキシシラン、テトラペンタ-n-ブトキシシラン、テトラペンタ-sec-ブトキシシラン、テトラペンタ-t-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロピオキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメキメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルプロピオキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。
40
50

【0058】

上記アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解することにより SiO_2 グルとすることが出来る。使用する溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、或いはこれらの混合物が挙げられる。アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドを、それらが 100% 加水分解及び縮合したとして生じる SiO_2 换算で、濃度を 0.1 質量% 以上、好ましくは 0.1 ~ 1.0 質量% になるように上記溶媒中に溶解する。 SiO_2 グルの濃度が 0.1 質量% 未満であると形成されるグル膜が所望の特性が充分に發揮出来ず、一方、1.0 質量% を超えると透明均質膜の形成が困難となる。又、本発明においては、以上の固形分以内であるならば、有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。¹⁰

【0059】

この溶液に加水分解に必要な量以上の水を加え、15 ~ 35℃、好ましくは 22 ~ 28℃ の温度で、0.5 ~ 1.0 時間、好ましくは 2 ~ 5 時間攪拌を行う。上記加水分解においては、触媒を用いることが好ましく、これらの触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸が好ましい。これらの酸を約 0.001 ~ 40.0 mol/l、好ましくは 0.005 ~ 10.0 mol/l 程度の水溶液として加え、該水溶液中の水分を加水分解用の水分とすることが出来る。²⁰

【0060】

最終的に得られるゲル膜は、反射防止フィルムの低屈折率層として使用するが、その屈折率の調整する必要がある場合もある。例えば、屈折率を下げるためにフッ素系有機ケイ素化合物、屈折率を高めるために有機ケイ素化合物、屈折率を更に高めるために硼素系有機化合物を添加することが出来る。具体的には、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブロキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、コルコート 40 (コルコート社製)、MS 51 (三菱化学社製)、スノーテックス (日産化学社製) などの有機ケイ素化合物、ザフロン FC-110、220、250 (東亜合成化学社製)、セクラルコート A-402B (セントラル硝子社製)、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロオロプロピルトリメトキシシラン等のフッ素系化合物、硼酸トリエチル、硼酸トリメチル、硼酸トリプロピル、硼酸トリブチル等の硼酸系化合物が挙げられる。³⁰

【0061】

これらの添加剤は、グルの調製時に加えてもよいし、グルの形成後に加えてもよい。これらの添加剤を用いることによって、アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドの加水分解時、或いはその後にシラノール基と反応して、更に均一に反応して更に均一で透明なグル溶液が得られ、且つ形成されるゲル膜の屈折率をある程度の範囲で変化させることが出来る。

【0062】

次に、上記フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及び SiO_2 グルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも一つの低屈折率物質を含有する低屈折率層 (前記高屈折率層の上に設けられている) には前記高屈折率層のところで挙げられた活性エネルギー線反応性化合物が添加されていてもよい。そのうち好ましく用いられるのはエポキシ系活性エネルギー線反応性化合物である。エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物は、分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物で、前記と同様の活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始物質として放出することが可能な化合物である。エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物としては、(イ) ビスフェノール A のグリシジルエーテル (この化合物はエピクロルヒドリンとビスフェノール A との反応により得られ、重合度の異なる混合物として得られる) ; (ロ) ビスフェノール A 等のフェノール性 OH を 2 個有する化合物に、エピクロルヒドリン、エチレンオキサイド等の化合物が挙げられる。⁴⁰

ド及び／又はプロピレンオキサイドを反応させ末端にグリシジルエーテル基を有する化合物等を挙げることが出来る。エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物をカチオン重合させる光重合開始剤又は光増感剤は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合開始物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましくは、照射によりカチオン重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩の一群の複塩である。これらについては、前記一般式(I)と同様であるので、ここでは省略する。これらの活性エネルギー線反応性化合物は前記高屈折率層のところで述べられたようなものと同様の紫外線や、電子線等の活性エネルギー線、又はプラズマ処理、或いは熱エネルギーの付与により硬化されることも同様である。

【006.3】 本発明のハードコート処理物品には、上記の反射防止層の他にも、紫外線・赤外線吸収層、選択波長吸収性層、電磁波シールド層、防汚層等の各種機能を有する機能性層をハードコート層上及び／又は基材のハードコート層の反対面側に、さらには基材とハードコート層間に設けることができる。さらにハードコート処理物品の表面に、上記のいわゆる光に対する反射防止層以外にも、熱線反射防止層を設けることができ、これらの機能性層は、従来公知の技術で作製することができる。また、これらの機能性層とハードコート層の密着性を向上させる目的で表面処理を施したり、下塗り層を設けたりすることができる。表面処理法としては、前記で記載した基材上に施す下塗り層や表面処理で挙げた処理が好ましく用いられる。

【006.4】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【006.5】

<架橋性基含有硬化性組成物の調整>

表1に記載されている架橋性基含有化合物の組み合わせと比率になるように重合性不飽和基含有化合物と開環重合性基含有化合物をメチルエチルケトンに溶解し、その後にラジカル重合開始剤【イルガキュア184（チバガイギー社製）】とカチオン重合開始剤ビス（t-ブチルフェニル）ヨードニウム塩【対イオンとしてPF₆⁻を用いる（山本化成製）】を重合性不飽和基含有化合物と開環重合性基含有化合物のそれぞれの質量に対し、それぞれ3質量%ずつ添加し硬化性組成物を得た。

【006.6】

<ハードコート処理物品の作製>

表1に記載のフィルムに上記記載の硬化性組成物をエクストルージョン方式またはマイクログラビアコーティングを使用し乾燥硬化後の膜厚が表1記載になるように塗布を行い120°Cで2分間乾燥を行ったあと、照射量750mJ/cm²の紫外線を照射しハードコート処理物品を得た。

【006.7】

下記に使用した素材に関して詳細を示す。

A-1：メチルエチルケトン（MEK）275mLを窒素気流下、60°Cで1時間攪拌後、V-65（和光純薬工業（株）製重合開始剤）0.5gをMEK8.3mLに溶解したものを全量添加した。その後、グリシジルメタクリレート（50g）を2時間かけて滴下し、滴下終了後、V-65（0.5g）のMEK（8.3mL）溶液を添加し、2時間反応させた。その後、反応温度を80°Cとして2時間反応させ、反応終了後、室温まで冷却させた。得られた反応溶液をヘキサン10Lに1時間かけて滴下し、沈殿物を35°C、8時間減圧乾燥し、開環重合性基含有化合物A-1を45g得た。

DPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート／ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（日本化薬（株）製）

EB1290K：多官能ウレタンアクリレート（ダイセル・ユーシービー（株）製）

EHPE：脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業（株）製）

10

20

30

50

P E T A : ペンタエリスリトールトリアクリレート (ダイセル・ユーシービー (株) 製)

T M P T A : トリメチロールプロパントリアクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製)

U V 6 3 0 0 : ウレタンアクリレート (日本合成化学工業 (株) 製)

P E T フィルム : 厚さ $175 \mu\text{m}$ の P E T (2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム) の両面をコロナ処理し、ハードコート層を設置する面に屈折率 1.55、ガラス転移温度 37°C のステレン-ブタジエンコポリマーからなるラテックス (L X 4 0 7 C 5、日本ゼオン (株) 製) と酸化錫・酸化アンチモン複合酸化物 (F S - 1 0 D、石原産業 (株) 製) を重量で 5 : 5 の割合で混合し、乾燥後の膜厚が 200 nm となるよう塗布し、帯電防止層付き下塗り層を形成した。

T A C フィルム : 厚さ $80 \mu\text{m}$ の T A C (トリアセチルセルロース) フィルムをそのまま ¹⁰ 使用した。

P E N フィルム : 厚さ $90 \mu\text{m}$ の P E N (ポリエチレンナフタレート) フィルムの両面をグロー放電処理を行い使用した。

【0068】

作製したハードコート処理物品 001～023 につき、後記する方法で、山と山あるいは谷と谷の間隔 (ピーク差) 、干渉縞差と視認性を評価した。結果を表 1 に示した。

【0069】

【表 1】

試料番号	フィルム	層構成	硬化後膜厚 (μm)	親水性基含有化合物		開環重合性基含有化合物 (混合比・質量%)	干涉線差 (%)	親認性 (nm)
				エチレン性不飽和基含有化合物	TMPTA(75)			
001 (比較例)	PET	単層	5	TMPTA(75)		A-1(25)	1.885	40
002 (比較例)	PET	単層	10	TMPTA(75)		A-1(25)	1.354	18
003 (比較例)	PET	単層	19	TMPTA(75)		A-1(25)	0.232	11
004 (本発明) 005 (本発明) 006 (本発明) 007 (比較例)	PET	2層-上層 2層-下層 2層-上層 2層-上層	22 45 55 5	TMPTA(75)		A-1(25)	0.110	8
008 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	6 10 10 15	TMPTA(75)		A-1(25)	0.004 0.001	4 4 4 17
009 (比較例)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(75)		EHPE(25)	-	10
010 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(75)		EHPE(25)	1.185	13
011 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(75)		EHPE(25)	0.195	5
012 (比較例)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(75)		EHPE(25)	0.532	7
013 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(75)		UV6300(30)	0.006	12
014 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(75)		UV6300(30)	0.052	5
015 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(75)		UV6300(30)	0.008	4
016 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	45 45 45 55	TMPTA(65)		EHPE(40)	0.003	4
017 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	45 45 45 55	TMPTA(65)		A-1(25)	0.005	4
018 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	25 25 30 30	TMPTA(65)		A-1(15)	0.001	7
019 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	25 25 30 30	TMPTA(65)		EHPE(100)	0.140	6
020 (比較例)	TAC	単層	14	DPHA(75)		A-1(5)	0.098	6
021 (本発明)	TAC	単層	45	DPHA(75)		A-1(25)	0.320	14
022 (比較例)	PEN	単層	14	TMPTA(75)		A-1(25)	0.002	4
023 (本発明)	PEN	単層	22	TMPTA(75)		A-1(25)	0.580	14

試料番号	フィルム	層構成	硬化後膜厚 (μm)	親水性基含有化合物	開環重合性基含有化合物 (混合比・質量%)	干涉線差 (%)	親認性 (nm)
024 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(65)		EHPE(40)	0.005
025 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(65)		A-1(25)	0.001
026 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(65)		EHPE(100)	0.140
027 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(65)		A-1(5)	0.098
028 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(65)		A-1(25)	0.320
029 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(65)		A-1(25)	0.002
030 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(65)		A-1(25)	0.580
031 (本発明)	PET	2層-下層 2層-上層 2層-上層 2層-上層	40 25 18 35	TMPTA(65)		A-1(25)	0.163

<反射防止膜の形成方法>

上記で作製したハードコート処理物品上に反射防止膜を形成した方法につき説明する。なお、用いたハードコート処理物品は、下記表2に示されている。

(1) 高屈折率層塗布液の調製

二酸化チタン微粒子 (TT O-55B、石原産業(株)製) 30.0質量部、カルボン酸基含有モノマー (アロニクスM-5300東亞合成(株)製) 4.5質量部およびシクロヘキサノン 65.5質量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、質量平均径 55 nmの二酸化チタン分散液を調製した。この二酸化チタン分散液に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (D P H A、日本化薬(株)製) と、光ラジカル重合開始剤 [イルガキュア184、チバガイギー社製；但し、モノマーの合計量 (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと上記カルボン酸基含有モノマーとの合計量) に対し 5質量%] とを混合し、高屈折率層の屈折率が 1.85 になるように調整した。

【0071】

(2) 低屈折率層塗布液の調製

ペンタエリスリトールテトラアクリレート (P E T A、日本化薬(株)製) 60質量部、光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184、チバガイギー社製) 2質量部、メガファック531A ($C_8F_17SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、大日本インキ化学工業(株)製) 9質量部、およびメチルエチルケトンを混合、攪拌して、低屈折率層の屈折率が 1.53 になるように塗布液を調製した。

【0072】

(3) 反射防止層付きハードコート処理物品の形成

ハードコート処理物品上に上記(1)で得られた高屈折率層塗布液を、ワイヤーバーを用いて乾燥膜厚が 75 nm になるように塗布、乾燥、紫外線照射し、さらに、高屈折率層の上に上記(2)で得られた低屈折率層塗布液を乾燥膜厚が 90 nm になるように塗布、乾燥、紫外線照射し反射防止層を形成し反射防止層付きハードコート処理物品を得た。

【0073】

反射防止膜を付与したハードコート処理物品 024～037 につき、後記する方法で、ピーク差、干渉縞差、反射率、及び視認性を評価した。結果を表2に示した。

【0074】

【表2】

試料番号 表1試料番	使用基材 表1試料番	ハードコート処理後の干渉縞差 (%)	反射防止付与後の平均反射率 (%)	視認性	ピーク差 (nm)
024 (比較例)	002	1.354	1.90	×	18
025 (比較例)	003	0.232	1.60	△	11
026 (本発明)	005	0.004	1.20	○	4
027 (比較例)	009	0.532	2.00	×	13
028 (本発明)	010	0.006	1.20	○	5
029 (本発明)	013	0.052	1.30	○	5
030 (本発明)	016	0.005	1.19	○	4
031 (本発明)	017	0.001	1.19	○	4
032 (本発明)	018	0.140	1.20	○	7
033 (本発明)	019	0.098	1.20	○	6
034 (比較例)	020	0.320	1.70	×	14
035 (本発明)	021	0.002	1.20	○	4
036 (比較例)	022	0.580	1.40	×	14
037 (本発明)	023	0.163	1.20	○	8

【0075】

(干渉縞差の測定方法)

裏面をサンドペーパーで擦り、黒マジックを塗り裏面の反射が起らないようにした試料を作製し、分光光度計 (日本分光(株)製) を用いて、380～780 nmの波長領域における入射光5°における正反射の表面反射率を求め、干渉縞の隣り合わせの山部と谷部の差がもっとも大きい部分を計算した。

【0076】

(平均反射率の測定方法)

上記で測定した反射スペクトルの波長450 nm～650 nmの領域の反射率の平均を計算した。平均反射率が2%以下であると反射防止膜の性能はよく、1%以下であるとより好ましい。

【0077】

(視認性の評価方法)

ハードコート処理物品のハードコート層を設けていない面にアクリル系粘着剤をつけ、松下電器(株)製28型フラットテレビ(TH-28FP20)の保護フィルムを剥がしたブラウン管に貼り付け目視で次の基準にのっとり視認性を評価した。

○：干渉縞がなく視認性が良好

△：干渉縞が僅かにあり視認性が若干悪化

×：干渉縞があり視認性が悪化

10

【0078】

表1より干渉縞差を0.2%以下にすることで干渉縞による視認性の悪化を防止できることが分かる。その効果は試料007、008からも分かるように多層構成でも干渉縞差を0.2%以下にすることで得られることが分かる。さらに試料020～試料023にて支持体を変更した場合においても干渉縞差を0.2%以下にすることで視認性の悪化を防止できる優れたものであった。

表2より反射防止層を付与しても干渉縞差が0.2%以下であるハードコート処理物品を使用することで干渉縞による視認性の悪化を防止できることが分かる。

20

【0079】

【発明の効果】

本発明の干渉縞防止ハードコート処理物品は、基材とハードコート層の屈折率差により従来発生していた干渉縞を解消し、画像表示装置に適用したときに視認性を良化できる。それと共に、画像表示装置のガラス破損時のガラスの飛散防止用などにも用いられる。

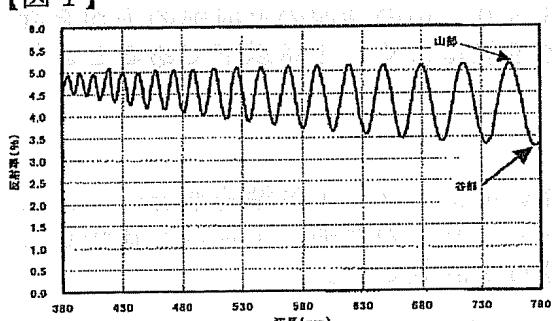
また、本発明の干渉縞防止ハードコート処理物品は、従来のハードコートフィルムに発生していたヘイズや脆性の悪化が無く、基材としてのプラスチックフィルムの種類に関係なくハードコート層の素材を選択できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】波長380 nm～780 nmの可視光領域におけるハードコート層の反射スペクトルの一例を示すグラフである。

30

[1]



フロントページの続き

(72)発明者 畑山 剣一郎
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 松藤 明博
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 福田 謙一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2K009 AA05 AA06 AA12 AA15 CC03 CC09 CC23 CC24 CC26 CC45
DD02 DD05
4D075 CB40 DA04 DB36 DB37 DB43 DB48 DB53 DC01 DC11 DC24
EA10 EB16 EB22 EB33 EB35 EB38 EB56 EC02 EC54
4F100 AJ06 AK25 AK42 AR00B AT00A BA02 BA07 EH46 GB90 JB12B
JN06B YY00B

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It has a hard court layer on a substrate, and an interval of a mountain of a reflection spectrum of this hard court layer, a mountain or a valley in wavelength a field of 730 nm - 780 nm, and a valley is 10 nm or less, And an interference fringe prevention hard court treatment object article characterized by a difference of reflectance being 0.2% or less in an adjacent mountain and a valley.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

Also when this invention is used for protection of an image display device or a plastic, the preventing scattering of glass, etc. and is moreover used for an image display device, it relates to a **** prevention hard court treatment object article with the good visibility of a picture.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

Although a plastic is replacing glassware in the viewpoint of processability and a weight saving, in recent years, Since the surface of these plastics gets damaged easily, it paints directly the hard court layer which consists of cured resin layers in order to give abrasion-proof nature, or pastes together and uses a hard court treatment object article in many cases. The case where a plastic film is stuck is increasing also about conventional glassware for preventing scattering, and it is useful to form a hard court layer in the plastic film surface for these film surface hardness strengthening, and it is carried out widely.

[0003]

However, in the case of the hard court film in which the hard court layer was formed on the plastic film surface, the interference fringe occurred in the refractive index difference of a plastic film and a hard court layer, and visibility was worsened. For the purpose of a visibility improvement, in order to double the refractive index of a hard court layer with a plastic film in JP,H7-151902,A or JP,H2000-162403,A. Added the metal oxide particle in the hard court layer, or chose the raw material used in a hard court layer, it is made in agreement with the refractive index of a plastic film, and generating of the interference fringe was suppressed.

[0004]**[Problem(s) to be Solved by the Invention]**

However, in order to add high-refractive-index metal oxide particles, such as titanium, in large quantities in a hard court layer in the case of high-refractive-index plastic films, such

as polyethylene terephthalate (PET), there was a problem on which Hayes and brittleness get worse. When a raw material which suits the refractive index of the plastic film of a substrate was used as a raw material of a hard court layer, there was a problem to which the range which chooses a raw material becomes narrow.

[0005]

The purpose of this invention is to provide the interference fringe prevention hard court treatment object article which cancels the interference fringe conventionally generated according to the refractive index difference of a substrate and a hard court layer, and can improve visibility.

Other purposes of this invention have neither Hayes nor brittle aggravation, can choose the raw material of a hard court layer regardless of the kind of substrate, and there are in providing the interference fringe prevention hard court treatment object article used for the preventing scattering of the glass at the time of glass breakage, or protection of a plastic.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

The purpose of describing this invention above is attained by interference fringe prevention hard court treatment object article of the following composition.

1. Interference fringe prevention hard court treatment object article which it has hard court layer on substrate, and interval of mountain, mountain or valley, and valley is 10 nm or less, and is characterized by difference (it is also hereafter called "interference fringe difference") of reflectance being 0.2% or less in adjacent mountain and valley.
2. Interference fringe prevention hard court treatment object article given in the above 1 which has one or more-layer hard court layer on substrate, and is characterized by thickness of the sum total of hard court layer being not less than 20 micrometers.
3. Interference fringe prevention hard court treatment object article given in the above 1 or 2, wherein a hard court layer is formed using a compound containing either a polymerization nature unsaturation group and a ring-opening-polymerization nature group at least one sort.
4. Interference fringe prevention hard court treatment object article given in either of the above 1-3, wherein a hard court layer contains at least one sort chosen from organic and inorganic bridge construction particles.
5. Interference fringe prevention hard court treatment object article given in either of the above 1-4 which has an antireflection layer of one or more layers on a hard court layer, and is characterized by average reflectance of wavelength a field of 450 nm - 650 nm being 2% or less.
6. Image display device forming interference fringe prevention hard court treatment object article given in either of the above 1-5 on image display device.

[0007]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the interference fringe prevention hard court treatment object article of this

invention is explained in detail. The interference fringe prevention hard court treatment object article of this invention, A CRT display (CRT), a liquid crystal display (LCD), a plasma display (PDP), It is used suitably for that for which the preventing scattering of the glass at the time of destruction of touch panels, such as a display of a field emission display (FED), an organic electroluminescence display, an inorganic EL display, etc. and home electronics, a car, the windowpane of a building, etc. and visibility are needed.

[0008]

The interference fringe prevention hard court treatment object article (it is also only hereafter called a "hard court treatment object article") of this invention comprises a hard court layer on a substrate and a substrate at least. And the interval of the mountain of the reflection spectrum of this hard court layer, mountain or valley in a light range with a wavelength of 730 nm - 780 nm, and a valley is 10 nm or less, and an interference fringe difference is 0.15% or less preferably 0.2% or less.

[0009]

The interference fringe difference of a hard court layer is explained.

Drawing 1 is an example of the reflection spectrum of the hard court layer in a light range with a wavelength of 380 nm - 780 nm.

As shown in drawing 1, the reflection spectrum of a hard court layer has wavelike shape with a mountain and a valley. The "interference fringe difference" said by this invention means the difference of the reflectance of this mountain and valley.

This interference fringe difference has the light reflected on the hard court layer upper surface (visual recognition side surface), and the light reflected on the hard court layer undersurface (interface with a substrate) in the catoptric light from a hard court treatment object article which provided the hard court layer on the substrate, and when both light interferes, it is produced. And if a difference becomes large, this interference fringe difference has a large difference of the reflected light intensity by wavelength, and since the surface will be tinged with a specific tint or will produce the so-called strong interference fringe of contrast, it will become the cause of reducing the visibility of a hard court treatment object article.

In this invention, by making small the interference fringe difference of a hard court layer with 0.2% or less, it can prevent a tint and an interference fringe arising and visibility can be raised.

It is preferred to control by the method of finding out controlling it by this invention by changing the thickness of a hard court layer generally although the interference fringe difference of this hard court layer can prevent the refractive index difference of a substrate and a hard court layer by making it small, and changing this thickness. That is, in order to make the interference fringe difference of a hard court layer into 0.2% or less, not less than 20 micrometers of thickness of a hard court layer are not less than 25 micrometers more preferably, and the viewpoint of making brittleness and curl improving to a maximum is 60 micrometers.

It is preferred that the hard court layer on a substrate may exist more than two-layer, and the thickness of the hard court layer sum total fulfills the above-mentioned conditions in this case.

When providing these hard court layers by spreading, the thickness may be changed by the conditions of spreading or desiccation, and thickness may change selectively. An interference fringe may occur also by change of the optical film thickness by change of this thickness. For this reason, about the coating nonuniformity of a hard court layer, it converts into the surface average of roughness height (Ra), and 0.5 micrometer or less of 0.2 micrometer or less is preferably suppressed especially to 0.1 micrometer or less.

[0010]

As a substrate with which a hard court layer is provided, a transparent film, a sheet shaped and tabular plastic, etc. are mentioned, for example.

as the above-mentioned plastic -- concrete -- a cellulose ester system (an example.)

Triacetyl cellulose, diacetyl cellulose, cellulose propionate, Butyrylcellulose, acetyl-propionyl cellulose, a nitrocellulose, polyamide, polycarbonate, and a polyester system (an example and polyethylene terephthalate.) Polyethylenenaphthalate, Polly 1, 4-cyclohexane dimethylene terephthalate, The polyethylene 1,2-diphenoxymethane- 4, 4'-dicarboxylate, Polybutylene terephthalate, a polystyrene system (an example, syndiotactic polystyrene), A polyolefin system (an example, polypropylene, polyethylene, polymethyl pentene), polysulfone, polyether sulphone, polyarylate, polyether imide, polymethylmethacrylate, and polyether ketone are contained. Especially, especially the thing for which triacetyl cellulose, polycarbonate, polyethylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate are used is preferred. As for these plastics, extending and using if needed is preferred.

[0011]

The average transmission coefficient of a light range with a wavelength of 370 nm - 780 nm shows the "transparence" of "an above-mentioned transparent film and a sheet shaped or tabular plastic", it refers to that the value is not less than 80%, and is not less than 85% preferably.

[0012]

the compound containing a polymerization nature unsaturation group and the compound containing a ring-opening-polymerization nature group can be used for the material for forming the hard court layer which constitutes a hard court treatment object article, and these compounds are independent -- or it can combine and use.

[0013]

As the above-mentioned polymerization nature unsaturation group, an acrylyl group, a methacryloyl group, a styryl group, and a vinyl group are preferred, a methacryloyl group and an acrylyl group are more preferred, and especially an acrylyl group is preferred. As for the compound containing a polymerization nature unsaturation group, it is preferred to have two or more polymerization nature unsaturation groups in intramolecular, and it is more preferred to have three or more pieces.

Also in the compound which has two or more polymerization nature unsaturation groups in intramolecular, the compound which has two or more acryl groups in intramolecular is preferred, The compound which has some acryl groups in the intramolecular called the compound called the polyfunctional acrylate monomer which has 2 thru/or 6 acryl groups in intramolecular, urethane acrylate, polyester acrylates, and epoxy acrylate is preferred.

[0014]

As a desirable example of a compound of having two or more polymerization nature unsaturation groups in intramolecular, Divinylbenzene, ethylene glycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate -- and, [pentaerythritol doria] Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, The polyacrylates of polyols, such as dipentaerythritol hexaacrylate; Diacrylate of bisphenol A diglycidyl ether, Epoxy acrylate, such as diacrylate of hexanediol diglycidyl ether; the urethane acrylate etc. which are obtained by the reaction of acrylate containing hydroxyl groups, such as polyisocinnae flos NETO and hydroxyethyl acrylate, can be mentioned.

EB-600, EB-40, EB-140, EB-1150, EB-1290K, it is also marketed and such a compound, IRR214, EB-2220, TMPTA, TMPTMA (above, product made from die cell you CB), UV-6300, UV-1700B (above, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. make), etc. are mentioned.

[0015]

As a desirable compound, especially also in the compound which has two or more polymerization nature unsaturation groups in the above mentioned intramolecular, Have three or more acryl groups in intramolecular, and 200 or less have the preferred acryloyl equivalent, it is more preferably mentioned by 120 or less compound, and as an example, Trimethylolpropane triacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, pentaerythritol -- doria -- KURIRETO, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, etc. are mentioned.

Here, the acryloyl equivalent is the value which **(ed) the molecular weight with the number of the acryl group, i.e., the value computed by acryloyl equivalent =M/N (M: a molecular weight, the number of N:acryl group).

[0016]

The compounds containing the ring-opening-polymerization nature group used for a hard court layer are a cation, an anion, and a compound that has a ring structure in which ring opening polymerization advances by which radical operation, and their heterocycle-like compound of cation ring-opening-polymerization nature is especially preferred.

As a heterocycle-like compound of cation ring-opening-polymerization nature, Annular imino ether, such as an epoxy derivative, oxetane derivative, tetrahydrofuran derivative, annular lactone derivative, and cyclic carbonate derivative and an oxazoline derivative, is mentioned, and an epoxy derivative, an oxetane derivative, and an oxazoline derivative are especially preferred. Although what is necessary is for the number of the ring-opening-polymerization nature groups which it has in the same intramolecular not to have restriction

in particular, and just to have one or more pieces, the compound which has two or more ring-opening-polymerization nature groups is more preferred.

As an example of a compound of having two or more ring-opening-polymerization nature groups in the same intramolecular, As glycidylethers, for example, ethylene glycol diglycidyl ether, Bisphenol A diglycidyl ether, trimethylolethane triglycidyl ether, Trimethylolpropane triglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, Triglycidyl tris hydroxyethyl isocyanurate, sorbitol tetraglycidyl ether, Pentaerythritol tetra glycidyl ether, poly glycidyl ether of cresol novolak resin, Poly glycidyl ether of phenol novolak resin, etc. as alicyclic epoxy The SEROKI side 2021P, The SEROKI side 2081, EPOLEAD GT-301, EPOLEAD GT-401, EHPE3150CE (above) OXT-121, OXT-221, OX-SQ, PNOX-1009 (above, Toagosei make), etc. are mentioned as oxetane, such as polycyclohexylepoxyethyl ether of the Daicel Chemical Industries, Ltd. make and phenol novolak resin. In addition, the polymer of glycidyl (meta) acrylate or the copolymer of glycidyl (meta) acrylate and the monomer which can carry out copolymerization is mentioned.

[0017]

By adding bridge construction particles in a hard court layer, reduction of the cure shrinkage of a hard court layer, improvement in adhesion with a substrate, reduction of curl of the hard court treatment object article of this invention, etc. are attained.

as the above-mentioned bridge construction particles -- metal (silicon, titanium, and a zirconium.) Inorganic particle [, such as oxide particles, such as aluminum,]. Polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene, nylon, polyethylene terephthalate, polystyrene, poly (meta) acrylic ester and amide, polyvinyl chloride, an acetyl cellulose, a nitrocellulose, Organic particulates, such as cross linked rubber particles, such as a thing over which general-purpose resin, such as a polydimethyl siloxane, was made to construct a bridge, SBR, and NBR, are mentioned. As for the mean particle diameter of these bridge construction particles, it is more preferred that it is 1 nm thru/or 20000 nm, and they are 2 nm thru/or 1000 nm, it is still more preferred that they are 5 nm thru/or 500 nm, and it is most preferred that they are 10 nm thru/or 200nm. A globular shape, rod form, a needle, tabular, etc. can be especially used for the shape of bridge construction particles without restriction. As for the addition of particles, it is preferred that it is below 60 volume % of the hard court layer after hardening, and below its 40 volume % is more preferred.

[0018]

Generally the inorganic particles indicated above Since compatibility with binder polymer is bad, It is preferred to perform a surface treatment using the finishing agent which contains metal, such as silicon, aluminum, and titanium, and has functional groups, such as an alkoxide group, a carboxylic acid group, a sulfonic group, and a phosphonic acid group.

[0019]

It is preferred to harden using heat or an activity energy line, it is more preferred to use activity energy lines, such as radiation, a gamma ray, an alpha ray, an electron beam, and ultraviolet rays, also in it, and when a hard court layer considers safety and productivity,

especially its thing for which an electron beam and ultraviolet rays are used is preferred. When making it harden with heat, a plastic's own heat resistance is considered, 140 ** or less of cooking temperature is preferred, and it is 120 ** or less more preferably. carry out for adopting which method -- after hardening, by carrying out afterbaking, hardening may be advanced further and, in such a case, the method of carrying out afterbaking can be used preferably.

[0020]

By a radical polymerization reaction, at a cation ring-opening-polymerization reaction, the polymerization nature unsaturation group used for a hard court layer polymerizes respectively, and hardens a ring-opening-polymerization group. It is preferred that all add the polymerization initiator which generates a radical or a cation (or acid) respectively with heat or an activity energy line.

[0021]

As a radical generator made to generate a radical by ultraviolet rays, Publicly known radical generators, such as acetophenones, benzophenones, Michler's ketone, benzoyl benzoate, benzoin, alpha-ASHIROKI SIMM ester, tetramethylthiuram monosulfide, and a thioxan ton, are mentioned preferably.

In addition to the above-mentioned polymerization initiator, a sensitizer may be used in order to raise radical generating. As an example of a sensitizer, n-butylamine, triethylamine, tri-n-BURIRU phosphine, a thioxan ton derivative, etc. are contained. However, a sensitizer has absorption in the wavelength of 380 nm in many cases, and the amount used is limited.

[0022]

As a cation generating agent which generates a cation by ultraviolet rays, Nonionic compounds, such as a compound of the ionicity of a triarylsulfonium salt, diaryliodonium salt, etc. and nitrobenzyl ester of sulfonic acid, are mentioned, Publicly known photo-oxide generating agents, such as a compound furthermore indicated to the volume for organic electronics material study groups and "organic materials for imaging" **** exudation version company ** (1997) etc., can be used. Also in this, it is diaryliodonium salt especially preferably and PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, etc. are preferred as a counter ion.

[0023]

The addition of the various above-mentioned polymerization initiators is the range of 0.1 thru/or 15 mass % preferably to each gross mass of the compound containing a polymerization nature unsaturation group or a ring breakage pile composition group content compound, and is the range of 1 thru/or 10 mass % still more preferably.

Below 60 mass % of a sensitizer is preferred to the gross weight of a polymerization initiator, and below its 50 mass % is more preferred.

[0024]

When stiffening a hard court layer by ultraviolet rays etc., in order to prevent inhibition of the

radical polymerization by oxygen, it is preferred to perform a nitrogen purge. Below 5 volume % of the remains oxygen density at the time of ultraviolet curing is preferred, and below its 1 volume % is more preferred.

[0025]

A hard court layer may add conventionally publicly known additive agents, such as colorant (paints, color), a defoaming agent, a thickener, a leveling agent, a spray for preventing static electricity, fire retardant, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, and resin for refining, further to the coating liquid.

[0026]

As for the coating liquid of a hard court layer, using and preparing through an organic solvent is preferred. the example of an organic solvent -- alcohols (an example, methanol, ethanol, and isopropanol.) butanol, benzyl alcohol, and ketone (an example, acetone, and methyl ethyl ketone.) methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, and ester species (an example and methyl acetate.) Ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, methyl formate, ethyl formate, Propyl formate, butyl formate, and aliphatic hydrocarbon (an example, hexane, cyclohexane). Halogenated hydrocarbon (an example, methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride). aromatic hydrocarbon (an example, benzene, toluene, xylene) and amide (an example.) Dimethylformamide, dimethylacetamide, n-methyl pyrrolidone, ether (an example, diethylether, dioxane, tetrahydro franc), and ether alcohol (an example, 1-methoxy-2-propanol) are contained. As for these solvents, it is preferred to use two or more sorts together and to use, and it is more preferred to use three or more sorts together and to use.

[0027]

As a coating method of hard court layer coating liquid, the curtain coating method, Publicly known coating methods, such as a dipping method, the spinner method, a spray method, a printing coating method, the roll coater method, the photogravure method, the wire bar method, a monolayer or a method of a multistory slot extrusion coater, and the slide coating-machine method, are held.

[0028]

The under coat of one or more layers can be provided by request in order to raise the adhesive property (adhesion) of a hard court layer and a substrate.

As a raw material of an under coat, although it is dependent on the kind of a substrate and raw material of a hard court layer, Water-soluble polymer, such as copolymers, such as VCM/PVC, a vinylidene chloride, butadiene, acrylic ester (meta), styrene, and vinyl ester, or these latex, polyester, polyurethane, and gelatin, etc. are mentioned.

An under coat can also be made to contain sprays for preventing static electricity, such as metallic oxides, such as tin oxide, tin oxide and an antimony oxide multiple oxide, tin oxide, an indium oxide multiple oxide, and quarternary ammonium salt, furthermore. The surface treatment method can raise adhesion by using an oxidation style and an unevenness-ized method for others.

A chemical treatment publicly known as a describing [above] surface treatment method, a mechanical process, corona discharge treatment, Glow discharge processing, chromate treatment (wet type), flame processing, high frequency processing, hot wind processing, ozonization, UV irradiation treatment, electron-beam-irradiation processing, activity plasma treatment, ***** etc. are mentioned, and, as for each processing condition, it is preferred to process according to the heat resistance of a substrate and chemical resistance.

[0029]

(Antireflection layer)

An antireflection layer can also be provided in the film of this invention. When raising visibility further in this invention, it is preferred to provide the antireflection layer of one or more layers on a hard court layer, the average reflectance in the wavelength of 450-650 nm is preferred, and it is desirable to consider it as 1% or less more preferably 2% or less. As composition of an antireflection layer, although a monolayer, a multilayer, etc. are known in some numbers, the thing of the structure which laminated the high refractive index layer and the low refractive index layer by turns as a multilayer thing is common.

[0030]

What [comprised two-layer order of the high refractive index layer/low refractive index layer from the transparent base material side as an example of composition], About three layers from which a refractive index differs, there are some etc. which are laminated in order of the medium refractive index layer (layer with a refractive index higher than a transparent base material or a hard court layer and a refractive index lower than a high refractive index layer) / high refractive index layer / low refractive index layer, and also what laminates many antireflection layers is proposed. Especially, it is desirable composition to apply from endurance, an optical property, cost, productivity, etc. on the substrate which has a hard court layer in order of a high refractive index layer / medium refractive index layer / low refractive index layer.

[0031]

A low refractive index layer is laminated in order toward a high refractive index layer (an inside refraction layer may be provided) and air to a substrate side, By setting it as a certain value to the wavelength of the optical film thickness light of a high refractive index layer and a low refractive index layer, what was made into the acid-resisting layered product is preferred especially as an antireflection layer, an optical interference layer is made and a refractive index and thickness can be computed by calculating them from measurement of a spectral reflectance. The height of a refractive index is mostly decided with the metal or the compound contained there, for example, Ti is high, Si is low, the compound containing F is still lower, and a refractive index is set up with such a combination.

[0032]

In order to laminate a multilayer antireflection layer one by one and to produce an antireflection layer on a transparent base material, The compound chosen from metal alkoxides, such as titanium and a zirconium, and the hydrolyzate of those considering at

least one layer in an antireflection layer as a high refractive index layer, The high refractive index layer formed by applying the constituent containing an activity energy-line reactive compound and an organic solvent, and irradiating with an activity energy line, After applying the low refractive index layer constituent which besides contains (an inside refraction layer may be provided), a planar-flexion chip box substance, and an organic solvent and considering it as a low-refractive-index coat, activity energy is given, a low refractive index layer is formed, and an antireflection layer is formed.

[0033]

The desirable high refractive index layer in this invention among the multilayer **** antireflection layers on a transparent base material at least one layer, At least one chosen from the metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity group, and its hydrolyzate. They are a metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity, and a thing which contains the activity energy-line reactive compound preferably, irradiates the coat after painting a high-refractive-index constituent on this transparent substrate with an activity energy line, and forms the high refractive index layer of arbitrary refractive indicees.

[0034]

At least one compound chosen from the metal alkoxide used for a high refractive index layer, and its partial hydrolysate, And which metal of the activity energy-line reactive metal alkoxide compound of general formula (II) mentioned later is the same, As metal, aluminum, Si, Ti, V, nickel, Cu, Zn, Y, Ga, germanium, Zr, In, Sn, Sb, Sr, La, Ta, Tl, W, Ce, and Nd can be mentioned. Which especially metallic compounds of an activity energy-line reactive metal alkoxide compound are useful to change the refractive index of the layer containing these by UV irradiation. As desirable metal, it is aluminum, Si, Ti, V, Zn, Y, Zr, In, Sn, Sr, Ta, Tl, and W and Ce, and they are Ti, Zr, Tl, In, and Sr as desirable metal to which it is easy to change especially a refractive index (as a Sr-TiO₂ complex). (as an In-Sn complex) In the case of Ti, reacting to light is known, but it is not known about changing the refractive index of the layer containing a Ti compound by light.

[0035]

As a metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity group, although a thing with 1-10 carbon atoms is good, they are 1-4 carbon atoms preferably. An alkoxide group reacts like - metal atom-oxygen atom-metal atom - in response to hydrolysis, and the hydrolyzate of a metal alkoxide forms the layer which made and hardened the structure of cross linkage.

[0036]

Make an activity energy-line reactivity group into the example of the metal alkoxide which it does not have, and as an alkoxide of;aluminum, aluminum(O-CH₃)₃, aluminum(OC₂H₅)₃, As an example of aluminum(O-i-C₃H₇)₃ and aluminum(O-n-C₄H₉)₃;Si, Si(OCH₃)₄, Si(OC₂H₅)₄, As an example of Si(O-i-C₃H₇)₄ and Si(O-t-C₄H₉)₄;Ti, Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄

4^4 , $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$, 2 of $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ and $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ - a decamer, As an example of 2 of 2 of $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ - decamer, and $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ - a decamer, and V, as an example of $VO(OC_2H_5)_3$;Zn, As an example of $Zn(OC_2H_5)_2$;Y, as an example of Y $(OC_4H_9)_3$;Zr, $Zr(OCH_3)_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(O-n-C_3H_7)_4$, $Zr(O-i-C_3H_7)_4$, As 2 of $Zr(O-i-C_4H_9)_4$ and $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ - an example of decamer;In, As an example of $In(O-n-C_4H_9)_3$;Sn, As an example of $Sn(O-n-C_4H_9)_4$ and Ta, $Ta(OCH_3)_5$, As an example of $Ta(O-n-C_3H_7)_5$, $Ta(O-i-C_3H_7)_5$, and $Ta(O-n-C_4H_9)_5$;W, $Ce(OC_3H_7)_3$ etc. are mentioned as an example of $W(OC_2H_5)_6$;Ce. It is independent, or two or more sorts of these can be combined, and can be used. $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ especially, 2 of $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ and $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ - a decamer, 2 of $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ - a decamer; $Zr(O-i-C_3H_7)_4$, $Zr(O-n-C_4H_9)_4$;Si($OC_2H_5)_4$ and especially $Si(O-i-C_3H_7)_4$ are preferred.

[0037]

It may be used making the above-mentioned metal alkoxide hydrolyze (a portion or complete hydrolysis), and is obtained by hydrolyzing the above-mentioned metal alkoxide in an organic solvent under existence of an acid catalyst or a basic catalyst. As this acid catalyst, organic acid, such as mineral acid, such as nitric acid and chloride, oxalic acid, acetic acid, is good, and ammonia etc. are mentioned as a basic catalyst, for example.

[0038]

The metal alkoxide itself carries out self-condensation of the layer containing the above-mentioned metal alkoxide compound, and it constructs for it a bridge and nets it. In order to promote the reaction, a catalyst and a hardening agent can be used, and there are organic metallic compounds, such as metal chelate compound and an organic-carboxylic-acid salt, an organic silicon compound which has an amino group, a photo-oxide generating agent, etc. in them. Especially a desirable thing in these catalysts or a hardening agent, Are an acid generator (photo-oxide generating agent) by aluminum chelate compound and light, and as an example of aluminum chelate compound Ethylacetacetate aluminum JIISOPUROPIRETO, Aluminumtrisethylacetacetate, alkyl acetoacetate aluminum JIISOPUROPIRETO, Aluminiummonoacetylacetonebisethylacetacetate, It is aluminum tris-acetylacetone etc. and benzyltriphenylphosphonium hexafluorophosphate, other phosphonium salt, the salt of triphenyl phosphonium hexafluorophosphate, etc. can be mentioned as an example of other photo-oxide generating agents.

[0039]

It can be considered as a stable coating composition by making the coating composition containing the metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity group to be used, and/or its hydrolyzate react to beta-diketone for preservation stabilization of coating liquid, and adding chelate compound.

[0040]

The activity energy-line reactive compound preferably used for a high refractive index layer, What has two or more polymerization nature groups which can polymerize, such as a vinyl group, an allyl group, an acryl group, a methacryloyl group, an isopropenyl group, and an epoxy group, and forms the structure of cross linkage or the network structure by activity energy-line exposure is preferred. Among these active groups, an acryl group, a methacryloyl group, or an epoxy group is preferred from a rate of polymerization and a reactant point, for example, is indicated in each gazette of JP,59-151110,A and JP,59-151112,A. These compounds have polyfunctional monomer or more preferred oligomer.

[0041]

An activity energy-line reactivity epoxy resin is also used preferably. As an activity energy-line reactivity epoxy resin, an aromatic epoxy compound (poly glycidyl ether of polyhydric phenol) is preferred. As for an activity energy-line reactive compound epoxy resin, monoepoxide can also blend and use an epoxy group for intramolecular according to desired performance in addition to what it has two or more. An activity energy-line reactive compound epoxy resin forms a polymerization, the structure of cross linkage, or the network structure by cationic polymerization rather than is based on a radical polymerization. In order not to receive influence in oxygen in the system of reaction unlike a radical polymerization, it is desirable activity energy-line reactive resin.

[0042]

An aromatic halo NIUMU salt given in each gazette of JP,50-151996,A and JP,50-158680,A, JP,50-151997,A, JP,52-30899,A, JP,59-55420,A, VIA fellows aromatic onium salt given in each gazette of JP,55-125105,A, Thio pyrylium salt given in aromatic diazonium salt given in oxo sulfonium salt given in each gazette of JP,56-8428,A, JP,56-149402,A, and JP,57-192429,A, JP,S49-17040,B, etc., US,4139655,B, etc. are preferred. An aluminium complex, a photodegradable silicon compound system polymerization initiator, etc. can be mentioned. The above-mentioned cationic initiator and photosensitizers, such as benzophenone, benzoin iso-propyl ether, and a thioxan ton, can be used together.

[0043]

As a concrete example of the metal alkoxide of activity energy-line reactivity, vinyl trimethoxytitanium, BINIRUTORI (beta-methoxy-ethoxy) titanium, JIBINIRO pheasant methoxy titanium, Glycidyloxy ethyl triethoxytitanium, gamma-acryloyloxypropyl tri-n-propyltitanium, gamma-methacryloyloxy n-propyltri-n-propyltitanium, JI (gamma-acryloyloxy n-propyl) di-n-propyltitanium, Acryloyloxy dimethoxyethyltitanium, vinyl trimethoxy zircon, JIBINIRO pheasant methoxy zircon, acryloyloxy ECHIRUTORI ethoxy zircon, gamma-acryloyloxy n-propyltri-n-propyl zircon, gamma-methacryloyloxy n-propyltri-n-propyl zircon, JI (gamma-acryloyloxy n-propyl) di-n-propyl zircon, Acryloyloxy dimethoxyethyl zircon, vinyl dimethoxythallium, BINIRUJI (beta-methoxy-ethoxy) thallium, JIBINIROKISHI methoxy thallium, acryloyloxyethyl diethoxythallium, gamma-acryloyloxy n-propyltri-n-propylthallium, gamma-methacryloyloxy n-propyltri-n-propylthallium, JI (gamma-acryloyloxy n-propyl)-n-

propylthallium, Acryloyloxy methoxy ethylthallium, vinyltrimetoxysilane, BINIRUTORI (beta-methoxy-ethoxy) Silang, JIBINIRO pheasant methoxysilane, beta -(3,4-epoxycyclohexyl)-Ethyl trialkoxysilane, Acryloyloxyethyl triethoxysilane, glycidyloxy ethyltriethoxysilane, A gamma-acryloyloxy n-propyltri-n-propylsilane, A gamma-methacryloyloxy n-propyltri-n-propylsilane, a JI (gamma-acryloyloxy n-propyl) di-n-propylsilane, an acryloyloxy dimethoxyethylsilane, etc. can be mentioned.

[0044]

A thing with an almost unchanging action of photopolymerization by the activity energy line to the activity energy-line reactivity group used for a high refractive index layer and the reaction group of the activity energy-line reactive compound used preferably, same above-mentioned photosensitizer, a photoinitiator of an activity energy-line compound, etc. is used.

[0045]

If activity energy lines are ultraviolet rays, an electron beam, a gamma ray, etc. and are energy sources to which activity of the compound is carried out, they can be used without restriction, but ultraviolet rays and an electron beam are preferred, especially their handling is simple and their ultraviolet rays are preferred at the point that high energy is obtained easily. Either can be used if it is a light source which generates ultraviolet rays as a light source of the ultraviolet rays to which photopolymerization of the ultraviolet-rays reactive compound is carried out. For example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a carbon arc lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, etc. can be used. An ArF excimer laser, a KrF excimer laser, an excimer lamp, or synchrotron radiation can be used. Although exposure conditions change with each lamps, more than 100 mJ/cm² and also more than 400 mJ/cm² of irradiation light quantity are [more than 50 mJ/m²] preferably preferred. Ultraviolet rays may irradiate with one layer of multilayer antireflection layers at a time, and may carry out lamination postoperativus irradiation. It is preferred to irradiate with ultraviolet rays after laminating a multilayer from a point of productivity. It is efficient that an oxygen density carries out on 0.5% or less of conditions in this case, and it is preferred in respect of a cure rate.

[0046]

An electron beam can be used similarly. As an electron beam, a cockloft WARUTON type, a BANDE graph type, a resonance transformation type, The electron beam which is emitted from various electron beam accelerators, such as an insulation core transformer type, a linear model, the Dynamitron type, and a high frequency type, and which has the energy of 100 - 300keV preferably can be mentioned 50 to 1000 keV.

[0047]

In order to reduce the refractive index of this layer to the low refractive index layer as the outermost layer, the low-refractive-index substance containing a following fluorine atom or

silicon atom contains. The compound formed from fluorine containing resin and a silicate oligomer as a low-refractive-index substance, and SiO_2 -- at least one compound chosen from the compound formed from sol and a reactive organosilicon compound, [mention and] The compound especially indicated in each gazette of JP,H7-126552,A, JP,H7-188582,A, JP,H8-48935,A, JP,H8-100136,A, JP,H9-220791,A, and JP,H9-272169,A is used preferably.

[0048]

As fluorine containing resin which can be preferably used for this invention, the polymer and the fluoride content epoxy compound which mainly contain a fluoride content unsaturation ethylenic monomer component can be mentioned. As a fluoride content unsaturation ethylenic monomer, a fluorine-containing alkene, fluorine-containing acrylic ester, fluorine-containing methacrylic acid ester, fluorine-containing vinyl ester, fluorine-containing vinyl ether, etc. can be mentioned. For example, tetrafluoroethylene, trifluoroethylene, vinylidene fluoride, Vinyl fluoridation, trifluoropropylene, heptafluoro propylene, Hexafluoropropylene, a 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro 1-hexene, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,8-tridecafluoro-1-octene, 4-ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one, Pentadeca fluoroctyl acrylate, tetrafluoro 3-(pentafluoro ethoxy) propylacrylate, Tetrafluoro 3-trifluoro methoxy propylacrylate, Undecafluorohexyl acrylate, nonafluoro pentyl acrylate, Octafluoropentyl acrylate, pentafluoro PIROPIRU acrylate, 2-heptafluoro butoxy ethyl acrylate, 2,2,3,4,4,4-hexafluoro butoxy acrylate, Trifluoroethyl acrylate, 2-(1,1,2,2-tetrafluoro ethoxy) ethyl acrylate, trifluoroisopropyl methacrylate, ethyl methacrylate (2,2,2-trifluoro-1-methyl), 3-trifluoromethyl 4,4,4-trifluoro butyl acrylate, The 1-methyl- 2, 2, 3, and 3, 3-pentafluoro propylacrylate, 1-methyl-2,2,3,3,4,4,4-hepta URUORO butyl acrylate, 2, 2, and 2-trifluoroethyl acrylate, pentafluoro propylacrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl acrylate, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate, 2 and 2, 2-trifluoroethylmethacrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro butyl acrylate, Nonafluoro pentyl acrylate, undecafluorohexyl acrylate, Tridecafluoroheptyl acrylate, pentadeca fluoroctyl acrylate, Trideca fluoroctyl acrylate, nonadecafluoro decyl acrylate, Heptadecafluoro decyl acrylate, hexafluoro isopropyl acrylate, Tetrafluoropropylacrylate, hexafluoro butyl acrylate (the above acrylate may be methacrylate or alpha-fluoro acrylate), vinyl trifluoroacetate, Vinyl-2,2,2-trifluoro propionate, vinyl-3,3,3,2,2-hepta butyrate, 2,2,2-trifluoroethyl vinyl ether, 1-(trifluoromethyl) ethenyl acetate, Allyl trifluoroacetate, allyl-1,1,2,2-tetrafluoro ethyl ether, Allyl-1,2,3,3,3-hexafluoro propyl ether, ethyl-4,4,4-trifluoro crotonate, Isopropyl-2,2,2-trifluoroethyl fumarate, isopropyl-pentafluoro propyl fumarate, Isopropyl-2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro butyl fumarate, Isopropyl-2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonapropylpentyl fumarate, The isopropyl-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 6-undecafluorohexyl fumarate, Isopropyl-trideca FURUOROHEPUCHIRU fumarate, isopropyl-pentadeca fluoroctyl fumarate, Isopropyl-trideca fluoroctyl fumarate, isopropyl-nonadeca FURUORODESHIRU fumarate, isopropyl-heptadeca FURUORODESHIRU fumarate, Isopropyl-2-trifluoromethyl 3,3,3-trifluoropropyl fumarate, Isopropyl-3-trifluoromethyl 4,4,4-trifluorobutyl fumarate, Isopropyl-1-methyl-

2,2,3,3,3-pentafluoro propyl fumarate, Although fluorine-containing unsaturation ethylenic monomers, such as isopropyl-1-methyl-heptafluoro octyl fumarate, tert-butyl-pentyl fluoropropyl fumarate, and tert-butyl-heptafluoro butyl fumarate, can be mentioned, it is not limited to these. Even if a copolymerization partner's monomer contains fluoride, and not contained, any may be sufficient as it.

[0049]

As a monomer which can carry out copolymerization to the above-mentioned fluorine containing monomer, For example, ethylene, propylene, a butene, vinyl acetate, vinyl ethyl ether, Vinyl ethyl ketone, methyl acrylate, methyl methacrylate, Ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Butyl methacrylate, methyl-alpha-fluoro acrylate, ethyl-alpha-fluoro acrylate, Propyl-alpha-fluoro acrylate, butyl-alpha-fluoro acrylate, Although copolymerization of cyclohexyl-alpha-fluoro acrylate, hexyl-alpha-fluoro acrylate, benzyl-alpha-fluoro acrylate, acrylic acid, methacrylic acid, alpha-fluoroacrylic acid, styrene, the styrene sulfonic acid, etc. may be carried out, it is not limited to these.

[0050]

The refractive index of independent resin of the above-mentioned fluoride content ethylenic unsaturated monomer, The refractive index of independent resin Limmer of the monomer which does not contain the fluoride which is in about 1.33 to 1.42 range, and can carry out copolymerization, Or more by 1.44, at an arbitrary rate, copolymerization of these can be carried out and they can be used as fluorine containing resin of the target refractive index, Although it is preferred that it is more than 50 mass % as for the fluorine content of the low-refractive-index substance of this invention although fluorine containing resin of this invention and the resin which does not contain fluoride may be mixed at an arbitrary rate and it may be used as a thing of the target refractive index, and it changes with things, it is 60 to 90 mass % especially preferably. If fluoride content is in such a range, in the case of a fluoride content polymer, the adhesive property over a lower base and layer is excellent, and it is not only easy to process it by having good solubility to an organic solvent, but it can obtain the layer of high transparency and a low refractive index.

[0051]

The usual radical polymerization initiator can be used for the polymerization initiator which polymerizes an alkene, acrylate, vinyl ester, or vinyl ether of the ** fluoride to be used, etc. As a concrete example of a polymerization initiator, azobisisobutyronitrile, azobis cyclohexanecarbonitrile, Azo radical polymerization initiators, such as azobisvaleronitrile, benzoyl peroxide, Organic peroxide system radical polymerization initiators, such as t-butyl hydroperoxide, cumene peroxide, and diacyl peroxide, Various radical polymerization initiators, such as redox system polymerization initiators, such as inorganic system radical polymerization initiator [, such as ammonium persulfate and potassium persulfate,], hydrogen peroxide-ammonium-ferrous-sulfate, and ammonium persulfate meta-sodium sulfite, etc. can be mentioned.

[0052]

Publicly known radical polymerizations, such as solution polymerization, mass polymerization, an emulsion polymerization, suspension polymerization, or radiation initiated polymerization, can be carried out using these. Under the present circumstances, it is preferred that reaction temperature is 10-100 **, and reaction time is 1 to 100 hours. Thus, as for the number average molecular weight of the fluorine containing resin obtained, it is desirable that it is 1000-300000. The fluoride content epoxy resin as fluorine containing resin can be obtained by for example making the following epoxy compounds react with a conventional method.

[0053]

As a fluoride content epoxy compound, mono- , JI of fluorine system alcohol, Tori, and also oligo glycidyl ether are preferred. As fluorine-containing alkane terminal diol glycidyl ether, especially for example, Although 2,2,3,3-tetrafluoro 1,4-butanediol diglycidyl ether, the 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, etc. can be mentioned, it is not limited to these. A small quantity may be used to such an extent that a refractive index seldom goes up the epoxy compound which does not contain fluoride other than these. Although there is no restriction in the structure of the fluoride content epoxy compound used here, few directions of the use of an epoxy compound or an alicyclic epoxy compound which has a benzene nucleus which raises a refractive index are good.

[0054]

Another desirable low-refractive-index substance is a compound formed from a silicate oligomer. As a silicate oligomer used for the compound formed from a silicate oligomer, For example, a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, a tetra PUROPI oxysilane, Tetra alkoxy silane, such as tetra butoxysilane, a tetra-2,2,2-trifluoroethoxy silane, A tetra-2-fluoroethoxy silane, a tetra-2,2,3,3-tetrafluoro 1-PUROPI oxysilane, A tetra-1,1,1,3,3,3-hexafluoro 2-PUROPI oxysilane, A tetra-2,2,3,3,3-pentafluoro 1-PUROPI oxysilane, A tetra-1,3-difluoro-2-PUROPI oxysilane, the tetra- 2, 2, 3, 3, 4, and 4, 4-heptafluoro 1-butoxysilane, Tetra-2,2,3,4,4,4-hexafluoro 1-butoxysilane, a tetracyclo hexyloxy silane, or a tetraphenoxy silane can be mentioned, and a silicate oligomer is obtained by hydrolyzing these.

[0055]

Like the above, a solvent is blended with the hydrolyzate produced by tetra alkoxy silane by adding a catalyst and water, and the hydrolyzate hardened by the method of adding a curing catalyst and water subsequently is obtained. As this solvent, one being a sort or it being cheap using two sorts', and the characteristic of a coat obtained are excellent in methanol and ethanol, and it is desirable from hardness being good. Although isopropanol, n-butanol, isobutanol, octanol, etc. can be used, it is in the tendency for the hardness of the obtained coat to become low. The amount of solvents is 100 to 250 mass part preferably 50 to 400 mass part to partial hydrolysate 100 mass part. As a curing catalyst, although acid, alkali, an organic metal, a metal alkoxide, etc. can be mentioned, acid especially acetic

acid, maleic acid, oxalic acid, fumaric acid, etc. are used preferably. The SiO_2 content in a silicate oligomer is wanted to be 10 to 99% preferably 1 to 100%. At less than 1%, improvement in endurance is no longer found and such SiO_2 content does not demonstrate the effect of this invention.

[0056]

Although not restricted in particular about the method of making a silicon layer form from these silicate oligomers, For example, the solvent which does not check the optical performance of an optical film for a silicate oligomer, For example, alcohol (methanol, ethanol, isopropanol, etc.), Ethyl acetate, butyl acetate, cellosolve acetate, methyl glycol acetate, Methoxy butyl acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Cyclohexanone, methylene chloride, toluene, xylene, MINERAMU spirit, It is cresol, a xylene, FUFURARU, etc. and what is necessary is to dilute a silicate oligomer with these, to paint on a substrate and just to heat-treat to it with publicly known devices, such as a bar coating machine, a roll coater, a photogravure coating machine, a reverse coating machine, and a lip coating machine.

[0057]

another desirable low-refractive-index substance -- SiO_2 -- it is a compound formed from sol and a reactive organosilicon compound -- SiO_2 -- the sol containing sol and a reactive organosilicon compound -- a low refractive index layer is formed as a SiO_2 gel film using liquid. SiO_2 -- silicon alkoxide is dissolved in an organic solvent suitable for spreading, and sol adds a constant rate of water, it hydrolyzes and is prepared. SiO_2 -- the silicon alkoxide used for formation of sol being preferred, and, For example, a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, a tetra isopropanal PIOKISHI silane, A tetra-n-PUROPI oxysilane, tetra-n-butoxysilane, tetra-sec-butoxysilane, Tetra-t-butoxysilane, a tetra pentaethoxy silane, tetrapenta isopropanal PIOKISHISHIRAN, A tetrapenta- n-PUROPI oxysilane, tetrapenta-n-butoxysilane, Tetrapenta- sec-butoxysilane, tetrapenta- t-butoxysilane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl TORIPUROPI oxysilane, MECHIRUTORI butoxysilane, dimethyl JIMEKI methoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Dimethyl methoxysilane, a dimethylethoxy silane, a dimethyl PUROPI oxysilane, dimethyl butoxysilane, methyl dimethoxysilane, methyldiethoxysilane, hexyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0058]

dissolving the above-mentioned alkyl silicon alkoxide or silicon alkoxide into a suitable solvent -- SiO_2 -- it can be considered as sol. As a solvent to be used, for example Methyl ethyl ketone, isopropyl alcohol, Aromatic hydrocarbon, such as alcohol, such as methanol, ethanol, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, ketone, ester species, halogenated hydrocarbon, toluene, and xylene, or these mixtures are mentioned. By the

SiO_2 conversion which produces it noting that they hydrolyze and condense alkyl silicon alkoxide or silicon alkoxide 100%, more than 0.1 mass % dissolves concentration into the above-mentioned solvent so that it may become 0.1 - 10 mass % preferably. SiO_2 -- the sol formed as the concentration of sol is less than 0.1 mass % -- if the characteristic of a request of a film cannot fully demonstrate but exceeds 10 mass % on the other hand, formation of a transparent homogeneous membrane will become difficult. In this invention, if it is less than the above solid content, it is also possible to use together an organic matter and an inorganic substance binder.

[0059]

The water more than a complement is added to this solution at hydrolysis, it is 22-28 ** in temperature preferably, and 15-35 ** of stirring is performed preferably for 2 to 5 hours for 0.5 to 10 hours. In the above-mentioned hydrolysis, it is preferred to use a catalyst and acid, such as chloride, nitric acid, sulfuric acid, or acetic acid, is preferred as these catalysts. These acid can be preferably added as about 0.005-10.0 mol/l. solution about 0.001 to 40.0 mol/l, and the moisture in this solution can be made into the moisture for hydrolysis.

[0060]

Although the gel film obtained eventually is used as a low refractive index layer of an acid-resisting film, it may need to adjust the refractive index. For example, in order to lower a refractive index, to raise a fluorine system organic silicon compound and a refractive index and to raise an organic silicon compound and a refractive index further, a boron system organic compound can be added. Specifically A tetraethoxysilane, a tetramethoxy silane, a tetra PUROPI oxysilane, Tetra butoxysilane, alkyltrialkoxysilane, the col coat 40 (made by a col coat company), Organic silicon compounds, such as MS51 (made by Mitsubishi Chemical), and SNOWTEX (made by the Nissan chemicals company), ZAFURON FC-110, 220 and 250 (made by the Toagosei chemicals company), SEKURARU coat A-402B (made by Central Glass Co., Ltd.), Heptadecafluorodecyl trimethoxysilane, trideca fluoroctyl trimethoxysilane, Boric acid system compounds, such as fluorine system compounds, such as trifluoro octyl trimethoxysilane and trifluoropropyl trimethoxysilane, triethyl borate, trimethyl borate, boric acid TORIPUROPIRU, and tributyl borate, are mentioned.

[0061]

These additive agents may be added at the time of preparation of sol, and may be added after formation of sol. using these additive agents -- the time of hydrolysis of alkyl silicon alkoxide or silicon alkoxide -- or it reacting to a silanol group after that, and, The refractive index of the gel film which it reacts uniformly, and a still more uniform and transparent sol solution is obtained, and is formed can be changed in a certain amount of range.

[0062]

Next, the above-mentioned fluorine containing resin, the compound formed from a silicate oligomer, and SiO_2 -- with sol. The activity energy-line reactive compound in which said

high refractive index layer was mentioned by the way may be added by the low refractive index layer (provided on said high refractive index layer) containing at least one low-refractive-index substance chosen from the compound formed from a reactive organosilicon compound. An epoxy system activity energy-line reactive compound is used preferably before long. An epoxy system activity energy-line reactive compound is a compound which has two or more epoxy groups in intramolecular, and is a compound which can emit cationic polymerization as a start substance by the same activity energy-line exposure as the above. As an epoxy system activity energy-line reactive compound, (b) Glycidyl ether of bisphenol A (this compound is obtained by the reaction of epichlorohydrin and bisphenol A, and) It is obtained as a mixture in which degrees of polymerization differ.; The compound etc. which make epichlorohydrin, ethyleneoxide, and/or propylene oxide react to the compound which has two phenolic OH(s), such as (**) bisphenol A, and have a glycidyl ether group at the end can be mentioned. The photopolymerization initiator or photosensitizer to which cationic polymerization of the epoxy system activity energy-line reactive compound is carried out, a group of the onium salt which is a compound which can emit a cationic polymerization start substance by activity energy-line exposure, and emits especially the Lewis acid which has cationic polymerization start ability by exposure preferably -- it is double salt. Since it is the same as that of said general formula (I) about these, it omits here. As for these activity energy-line reactive compounds, it is also same that grant of the same ultraviolet rays as what said high refractive index layer was stated to by the way, activity energy lines, such as an electron beam, plasma treatment, or thermal energy hardens.

[0063]

In the hard court treatment object article of this invention, besides the above-mentioned antireflection layer, ultraviolet rays and an infrared absorption layer, The functional layer which has various functions, such as a selection wavelength absorptivity layer, an electromagnetic wave shield layer, and a stain-proofing barrier, can be further provided on a hard court layer and/or in the opposite side side of the hard court layer of a substrate between a substrate and a hard court layer. Furthermore, a heat ray antireflection layer can be provided in the surface of a hard court treatment object article besides the antireflection layer what is called to the above-mentioned light, and these functional layers can be conventionally produced with publicly known art.

A surface treatment can be performed in order to raise the adhesion of these functional layers and hard court layers, or an under coat can be provided. The processing quoted by the under coat given on the substrate indicated above as a surface treatment method or the surface treatment is used preferably.

[0064]

[Example]

Hereafter, although working example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to these.

[0065]

<Adjustment of a cross-linking group content hardenability constituent>

A polymerization nature unsaturation group content compound and a ring-opening-polymerization nature group content compound are dissolved in methyl ethyl ketone so that it may become the combination and the ratio of a cross-linking group content compound which are indicated in Table 1, and it is a radical polymerization initiator after that.

[IRGACURE 184 (made by Ciba-Geigy)] Cationic initiator bis(t-butylphenyl)iodonium salt

To each mass of a [[using] PF₆⁻ as a counter ion (made by Yamamoto Chemicals)]

polymerization nature unsaturation group content compound, and a ring-opening-polymerization nature group content compound, it added 3 mass % every, respectively, and the hardenability constituent was obtained.

[0066]

<Production of a hard court treatment object article>

After applying so that the thickness after dry hardening may become the Table 1 description using an extrusion method or a micro photogravure coating machine about a hardenability constituent given [above-mentioned] in a film given in Table 1, and performing desiccation for 2 minutes at 120 **, It irradiated with the ultraviolet rays of dose 750 mJ/cm², and the hard court treatment object article was obtained.

[0067]

Details are shown about the raw material used below.

A-1: The whole quantity was added for what dissolved 275 ml of methyl ethyl ketone (MEK) after 1-hour stirring, and dissolved V-65 (polymerization initiator by Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 0.5g in MEK8.3ml at 60 ** under the nitrogen air current. Then, glycidyl methacrylate (50g) was dropped over 2 hours, the MEK (8.3 ml) solution of V-65 (0.5g) was added after the end of dropping, and it was made to react for 2 hours. Then, reaction temperature was 80 **, and it was made to react for 2 hours, and was made to cool to a room temperature after ending reaction. It was dropped having covered the obtained reaction solution over the hexane 10L for 1 hour, reduced pressure drying of 35 ** of the sediments was carried out for 8 hours, and ring-opening-polymerization nature group content compound-A-1 [45g] was obtained.

DPHA: The mixture of dipentaerythritol pentaacrylate/dipentaerythritol hexaacrylate (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.)

EB1290K: Polyfunctional urethane acrylate (product made from die cell you CB)

EHPE: Cycloaliphatic epoxy resin (made by Daicel Chemical Industries, Ltd.)

PETA: -- pentaerythritol -- doria -- KURIRET (product made from die cell you CB)

TMPTA: Trimethylolpropane triacrylate (made by Daicel Chemical Industries, Ltd.)

UV6300: Urethane acrylate (made by the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)

PET film : Corona treatment of both sides of 175-micrometer-thick PET (biaxial extension polyethylene terephthalate film) is carried out, latex (LX407C5, Nippon Zeon Co., Ltd.

make), and tin oxide and the antimony oxide multiple oxide (FS-10D.) which become a field in which a hard court layer is installed from a with the refractive index 1.55 and a glass transition temperature of 37 ** styrene butadiene copolymer The Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make was mixed at a rate of 5:5 with weight, it applied so that the thickness after desiccation might be set to 200 nm, and the under coat with an antistatic layer was formed. TAC film: The 80-micrometer-thick TAC (triacetyl cellulose) film was used as it was. PEN film: Glow discharge processing was performed and both sides of the 90-micrometer-thick PEN (polyethylenenaphthalate) film were used.

[0068]

The method of carrying out a postscript estimated the interval (peak difference) of a mountain, a mountain or a valley, and a valley, and an interference fringe difference and visibility per [which was produced] hard court treatment object article 001-023. The result was shown in Table 1.

[0069]

[Table 1]

試料番号	フィルム	層構成	硬化後膜厚 (μm)	架橋性基含有化合物		開環量 (%)	干涉縞差 (%)	視認性	ビーグ差 (nm)
				エチレン性不飽和基含有化合物	開環量含有化合物				
001 (比較例)	PET	単層	5	TMPTA(75)	A-1(25)	1.885	x	40	
002 (比較例)	PET	単層	10	TMPTA(75)	A-1(25)	1.354	x	18	
003 (比較例)	PET	単層	19	TMPTA(75)	A-1(25)	0.232	△	11	
004 (本発明)	PET	単層	22	TMPTA(75)	A-1(25)	0.110	○○○○	8	
005 (本発明)	PET	単層	45	TMPTA(75)	A-1(25)	0.004	○○○○	4	
006 (本発明)	PET	単層	55	TMPTA(75)	A-1(25)	0.001	○○○○	4	
007 (比較例)	PET	2層-上層	5	TMPTA(75)	EHPE(25)	-	x	17	
008 (本発明)	PET	2層-下層	6	TMPTA(75)	EHPE(25)	1.185	-	10	
009 (比較例)	PET	2層-上層	10	TMPTA(75)	EHPE(25)	-	○○○○		
010 (本発明)	PET	2層-下層	10	TMPTA(75)	EHPE(25)	0.195	○○○○		
011 (本発明)	PET	2層-下層	15	EB1290K(100)	UV6300(30)	0.532	○○○○	13	
012 (比較例)	PET	2層-下層	25	DPHA(100)	UV6300(30)	0.006	○○○○	5	
013 (本発明)	PET	2層-下層	25	DPHA(70)	UV6300(30)	0.052	○○○○	5	
014 (本発明)	PET	2層-下層	35	DPHA(70)	UV6300(30)	0.382	○○○○	12	
015 (本発明)	PET	2層-下層	40	PETA(100)	UV6300(30)	0.052	○○○○	5	
016 (本発明)	PET	2層-下層	45	EB1290K(60)	UV6300(30)	0.008	○○○○	5	
017 (本発明)	PET	2層-下層	45	TMPTA(65)	A-1(25)	0.003	○○○○	4	
018 (本発明)	PET	2層-下層	55	DPHA(55)	A-1(15)	0.005	○○○○	4	
019 (本発明)	PET	2層-下層	25	EB1290K(20)	EHPE(100)	0.001	○○○○	4	
020 (比較例)	TAC	単層	30	EB1290K(20)	A-1(5)	0.140	○○○○	7	
021 (本発明)	TAC	単層	14	DPHA(75)	EHPE(10)	0.098	○○○○	6	
022 (比較例)	PEN	単層	45	DPHA(75)	A-1(25)	0.320	x	14	
023 (本発明)	PEN	単層	14	TMPTA(75)	A-1(25)	0.002	○○○○	4	
			22	TMPTA(75)	A-1(25)	0.580	x	14	
						0.163	○○○○	8	

[0070]

<A formation method of an antireflection film>

It explains per [in_which the antireflection film was formed on the hard court treatment object article produced above] method. The used hard court treatment object article is shown in the following table 2.

(1) Preparation of high refractive index layer coating liquid

Titanium dioxide particulate (TTO-55B, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 30.0 mass part, The Sand grinder mill distributed carboxylic acid group content monomer (made by ARONIKUSU M-5300 Toagosei) 4.5 mass part, and cyclohexanone 65.5 mass part, and titanium dioxide dispersion liquid with a mass pitch diameter of 55 nm were prepared. To these titanium dioxide dispersion liquid, it is [dipentaerythritol hexaacrylate (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) and] an optical radical polymerization initiator. It is 5 mass %] to [IRGACURE 184, Ciba-Geigy; however the total quantity (total quantity of dipentaerythritol hexaacrylate and the above-mentioned carboxylic acid group content monomer) of a monomer. ** was mixed, and it adjusted so that the refractive index of a high refractive index layer might be set to 1.85.

[0071]

(2) Preparation of low refractive index layer coating liquid

Pentaerythritol tetraacrylate (PETA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 60 mass part, Optical radical polymerization initiator (IRGACURE 184, Ciba-Geigy make) 2 mass part, Megger fuck 531A (it $C_8F_{17}SO_2-N(C_3H_7)-CH_2CH_2-OCOCH=CH_2$ and) Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make 9 mass part and methyl ethyl ketone were mixed and stirred, and coating liquid was prepared so that the refractive index of a low refractive index layer might be set to 1.53.

[0072]

(3) Formation of a hard court treatment object article with an antireflection layer

The high refractive index layer coating liquid obtained above (1) on the hard court treatment object article, So that dry membrane thickness may be set to 75 nm using a wire bar Spreading, desiccation, UV irradiation was carried out, further, it applied and dried and UV irradiation of the low refractive index layer coating liquid obtained above (2) on the high refractive index layer was carried out so that dry membrane thickness might be set to 90 nm, the antireflection layer was formed, and the hard court treatment object article with an antireflection layer was obtained.

[0073]

The method of carrying out a postscript estimated a peak difference, an interference fringe difference, reflectance, and visibility per [which gave the antireflection film] hard court treatment object article 024-037. The result was shown in Table 2.

[0074]

[Table 2]

試料番号 表1試料番	使用基材	ハードコート処理後の干渉継差 (%)	反射防止付与後の平均反射率 (%)	視認性	ピーク差 (nm)
024 (比較例)	002	1.354	1.90	×	18
025 (比較例)	003	0.232	1.60	△	11
026 (本発明)	005	0.004	1.20	○	4
027 (比較例)	009	0.532	2.00	×	13
028 (本発明)	010	0.006	1.20	○	5
029 (本発明)	013	0.052	1.30	○	5
030 (本発明)	016	0.005	1.19	○	4
031 (本発明)	017	0.001	1.19	○	4
032 (本発明)	018	0.140	1.20	○	7
033 (本発明)	019	0.098	1.20	○	6
034 (比較例)	020	0.320	1.70	×	14
035 (本発明)	021	0.002	1.20	○	4
036 (比較例)	022	0.580	1.40	×	14
037 (本発明)	023	0.163	1.20	○	8

[0075]

(Measuring method of an interference fringe difference)

The sample to which grinds a rear face against a sandpaper, apply black magic, and kept reflection of a rear face from taking place is produced, Using the spectrophotometer (made by Jasco Corp.), it asked for the surface reflectance of the regular reflection in 5 degrees of incident light in a 380-780-nm wavelength area, and the difference of the peak parts of an interference fringe next to each other and a trough calculated the largest portion.

[0076]

(Measuring method of average reflectance)

The average of the reflectance of a field with a wavelength of 450 nm - 650 nm of the reflection spectrum measured above was calculated. The performance of an antireflection film is good in average reflectance being 2% or less, and it is more desirable in it being 1% or less.

[0077]

(Valuation method of visibility)

Acrylic pressure sensitive adhesive was attached to the field in which the hard court layer of the hard court treatment object article is not provided, it stuck on the cathode-ray tube which removed the protection film of 28 type flat television by Matsushita Electric Co., Ltd. (TH-28FP20), the following standard was followed visually, and visibility was evaluated.

O : there is no interference fringe and visibility is good.

**: There is an interference fringe slightly and visibility gets worse a little.

x: There is an interference fringe and visibility gets worse.

[0078]

It turns out that aggravation of the visibility by an interference fringe can be prevented by making an interference fringe difference 0.2% or less from Table 1. As for the effect, it turns out that it is obtained because multilayered constitution also makes an interference fringe

difference 0.2% or less so that the samples 007 and 008 may also show. when a base material is furthermore changed by the sample 020 - the sample 023, aggravation of visibility can be prevented by making an interference fringe difference 0.2% or less -- it excelled.

Even if it gives an antireflection layer from Table 2, it turns out that aggravation of the visibility by an interference fringe can be prevented because an interference fringe difference uses the hard court treatment object article which is 0.2% or less.

[0079]

[Effect of the Invention]

The interference fringe prevention hard court treatment object article of this invention cancels the interference fringe conventionally generated according to the refractive index difference of a substrate and a hard court layer, and when it applies to an image display device, it can improve visibility. It is used for the preventing scattering of the glass at the time of glass breakage of an image display device with it.

The interference fringe prevention hard court treatment object article of this invention does not have Hayes or the brittle aggravation which had been generated on the conventional hard court film, and can choose the raw material of a hard court layer regardless of the kind of plastic film as a substrate.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a graph which shows an example of the reflection spectrum of the hard court layer in a light range with a wavelength of 380 nm - 780 nm.

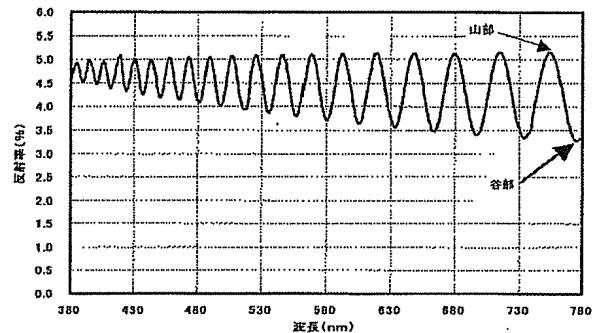
[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Translation done.]